Beiträge zur Reaktionsgeschwindigkeit statistischer Gleichgewichte

Inaugural-Dissertation

verfaßt und der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt von

Hans Böhm

aus Würzburg.

1937

Buchdruckerei Richard Mayr, Würzburg

Referent:

Geheimer Regierungsrat Professor Dr. O. Dimroth.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

in steter Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. O. Dimroth in der Zeit vom 19. 11. 1931 bis Februar 1934 im Chemischen Institut der Universität Würzburg ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer für seine wertvollen Ratschläge und Unterstützungen während der Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549802_0280

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung und Problemstellung	1—5
Zusammenstellung der bis 1936 gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der „Pseudoracemisierung" bei Chinonen, Azo- und Indoanilinfarbstoffen . . .	6
Zusammenstellung der gemessenen Oxydationspotentiale und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten . . .	7
Übersicht über Versuche zur Herstellung optisch aktiver Chinone und Indoaniline	7—9
Durchführung der Versuche bei Chinonen . . .	10—17
Durchführung der Versuche bei Indoanilinen . .	17—55
Lebenslauf	56

I. Einleitung.

Im hiesigen Institut beschäftigen sich die Arbeiten von O. Dimroth und Schülern seit einer Reihe von Jahren damit, den Zusammenhang von Affinität und Reaktionsgeschwindigkeit an einfachen durchsichtig verlaufenden Reaktionen aufzudecken. Zusammenfassend berichtete O. Dimroth darüber auf der 46. Hauptversammlung des V. d. Ch. in Würzburg am 10. Juni 1933 [1]). Als geeignete Reaktionen erwiesen sich Dehydrierungs- und Hydrierungsvorgänge an Semikarbaziden, Dihydropyridinen, Azokörpern und Indaminen durch Chinone. Diese Reaktionen verlaufen gemäß der Theorie bimolekular ohne Zwischenstufen und reversibel, wie experimentell erhärtet wurde. Diese Körper haben daher wohl definierte Wasserstoffaffinitäten, die Reaktionsgeschwindigkeiten waren häufig, nicht immer, in einem experimentell zugänglichen Gebiet. Die zu den Kinetikmessungen benötigten Chinone steigender Wasserstoffaffinität erschlossen die Arbeiten von K. Schütz, H. Dimroth, F. Kohler, R. Merkel und J. Zwecker. Die ersten orientierenden Kinetikmessungen H. Dimroths an Dihydropyridindikarbonsäureester mit Chinonen zeigten, daß irgend ein Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Oxydationspotential besteht. Schindler maß die Dehydrierungsgeschwindigkeit verschiedener Semikarbazide durch Chinone und fand die rein empirischen Beziehungen.

$$\log \frac{k_2}{k_1} = m \cdot (E_2 - E_1); \quad \log \frac{k_3}{k_1} = m \cdot (E_3 - E_1) \text{ usw.}$$

Dabei bedeuten k_1 und k_2 die Geschwindigkeitskonstanten der Dehydrierung desselben Semikarbazids mit verschiedenen Chinonen vom Potential E_1 E_2 E_3 . . ., m war ein konstanter Zahlenfaktor.

Dieselbe Gesetzmäßigkeit (nur mit anderem m) fand G. Dumpert bei der Dehydrierung des Dihydrokollidindikarbonsäureesters und Dihidrophenyllutidindikarbonsäureesters. Besonders gut erfüllt zeigte sie sich in der Arbeit von W. Hecksteden, der Hexanitroazobenzol mit Hydrochinonen hydrierte. Den physikalischen Sinn dieser Regelmäßigkeit deutete O. Dimroth in einem Vortrag in der Würzburger Chemischen Gesellschaft[1]).

Betrachtet man diese Reaktionen, so ergibt sich:

$$R_1 + X H_2 \rightleftarrows RH_2 + X \qquad K_1$$

$$R_1 + X' H_2 \rightleftarrows RH_2 + X' \text{ wobei } \hat{K}_2$$

$$R_1 + X'' H_2 \rightleftarrows RH_2 + X'' \qquad \hat{K}_3$$

---

1) Ztschr. f. Angew. Chemie **46**.—571—576 (1933).

1) G. Dumpert, Diss. 1931.

X, X', X" sind wesensgleiche Stoffe (Chinone), die sich durch ihre steigende Affinität zum Wasserstoff unterscheiden.

Wenn die wachsende Affinität die Reaktionsgeschwindigkeiten der Hinreaktionen beschleunigt, so ist zu erwarten, daß die Konstanten der Rückreaktion in umgekehrter Reihenfolge abnehmen:

also wenn $k_1 < k_2 < k_3$ ist, so wird: $k'_1 > k'_2 > k'_3$

oder: $$\frac{k_2}{k_1} = \left(\frac{K_2}{K_1}\right)^n , \frac{k_3}{k_1} \left(\frac{K_3}{K_1}\right)^n$$

wobei $1 > n > 0$ ist und innerhalb einer Serie von Reaktionen konstant und damit

$$\frac{k'_1}{k'_2} = \left(\frac{K_2}{K_1}\right)^{1-n} \qquad \frac{k'_1}{k'_3} = \left(\frac{K_3}{K_1}\right)^{1-n}$$

Diese mathematische Formulierung ist willkürlich, gehorcht aber der Voraussetzung, daß

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{k_2 \cdot k'_1}{k_1 \cdot k'_2} \text{ ist.}$$

Wenn $n = 0{,}5$ wird, so wachsen die Geschwindigkeiten der Hinreaktion im gleichen Maße, wie die der Rückreaktionen fallen.

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{k'_1}{k'_2} = \sqrt{\frac{K_2}{K_1}}$$

Ferner ist: $$\ln K = \frac{\Delta A}{RT}$$

oder

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \log \frac{k'_1}{k'_2} = 0{,}5 \cdot \frac{\Delta A}{RT}$$

Wird an Stelle von ΔA das ihm wesensgleiche ΔE eingesetzt, $T = 293^0$, $R = 1{,}985$ cal. so wird erhalten:

$$\log \frac{k_2}{k_1} = 17{,}2 \ (E_2 - E_1)$$

also die Form der empirisch gefundenen Beziehung, wobei 17,2 die Konstante m vertritt.

Die gefundenen Werte von m und n sind:

	m	n
1. o-Tylyl-phenyl-semikarbazid + Chinone:	13,9	0,40
2. Dihydro-collidin-dikarbonsäureester + Chinone	25,5	0,74
3. Dihydro-lutidin-dikarbonsäureester + Chinone	24	0,69
4. Hexanitro-azobenzol + Hydrochinone	16,1	0,48

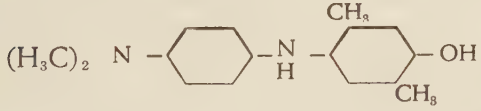
Die Faktoren m und n zeigen an, daß der Idealfall, n = 0,5 nicht erfüllt ist. Das ist sehr verständlich, da diese Reaktionen zwar Hydrierungen und Dehydrierungen sind, aber in der einen Richtung eines Azokörpers, Dihydropyridinesters, Semikarbazids, in der anderen Richtung aber eines Chinons.

Eine Reihe von Stoffen, die, wie die Chinone, obiger Gleichung gehorchen, wird von O. Dimroth als dynamisch homologe Reihe bezeichnet. In solcher Reihe bewirkt bei ideal symmetrischen Reaktionen (n = 0,5) zunehmende Affinität Verringerung der Aktivierungsenergie um die Hälfte der Affinität. Bei der Gewinnung dieses Tatsachenmaterials war die sehr verschiedene Größe der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in den einzelnen Reihen aufgefallen. Nun hängt ja diese Größe von 3 Variablen ab;

1. der Zahl der Zusammenstöße der Moleküle, der sog. Aktionskonstanten,
2. der Aktivierungsenergie, wobei der Einfluß von Nr. 3 nur in diesen dynamisch homologen Reihen geklärt ist.
3. der Affinität der Reaktion.

Die Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bei den einzelnen Reaktionen ist folgende; wobei t in Minuten gerechnet wird.

1. Hexanitro-azobenzol + Toluhydrochinon[1]) $k = 7{,}83 \cdot 10^{-2}$
2. Benzochinon + Dihydro-kollidin-dikarbonsäureester: $k = 2{,}92 \cdot 10^{-2}$
3. Benzochinon + Dihydro-phenyl-lutidin-dikarbonsäureester[2]): $k = 4{,}8 \cdot 10^{-2}$
4. Benzochinon + Diphenyl-semikarbazid[3]) $k = 0{,}18$
5. Leuko-bindschedler + Benzochinon[4]) $k = 1{,}0 \cdot 10^{5}$
6. Bindschedler + Diphenylsemikarbazid[5]) $k = 3{,}03 \cdot 10^{4}$
7. Hexanitro-abenzol +



$k \approx 10^{4}$ bis 10^{5}

praktisch momentan, nicht genauer gemessen.

---

1) W. Hecksteden, Diss. S. 30.
2) G. Dumpert, Diss. 1931 S. 30, 60.
3) Wiesner, Diss. 1932, S. 19.
4) u. 5) Schweitzer, noch nicht veröffentlicht; gemessen nach der Methode von Hardridge u. Roughton. Soc. 23.—450. [1926] und Dissertation Metzger 1935.

Bei so gleich gebauten Stoffen, wie es die Chinone sind, wird man die Aktionskonstanten ebenfalls als ungefähr gleich schätzen dürfen, mit Ausnahme vielleicht von solchen Chinonen, die besonders große und viele Substituenten tragen. Die Affinität ist im Beispiel 1 und 7 fast gleich, bei 5 um 63 mV kleiner als bei 1, trotzdem ist k etwa 10^6 mal größer; ebenso ist bei 6 die Affinität um 25 mV kleiner als bei 4, aber k etwa 10^5 mal größer. Wenn in einer dynamisch homologen Reihe die Geschwindigkeit von der Affinität abhängt, bedingt eine Potentialdifferenz von 100 mV nur eine Geschwindigkeitssteigerung um das etwa 50fache, von 200 mV etwa um das 2500fache.

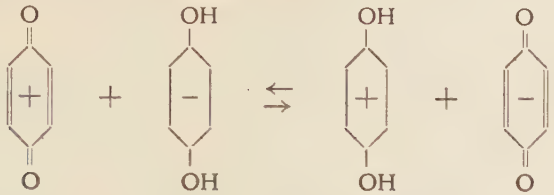
Die Affinität im Beispiel 6 ist aber sogar noch 12 mV kleiner als im Fall 4 und doch verläuft die Reaktion 10^5 mal schneller. Also hängen die Reaktionsgeschwindigkeiten bei Stoffen verschiedener Klassen nicht nur von ihren Affinitäten, sondern vor allem auch von ihren Aktivierungswärmen ab. Ja man kann sagen, wenn die Affinitäten klein sind, hängen sie ausschließlich von den Aktivierungswärmen ab. O. Dimroth kommt so zu einer schärferen Fassung der häufig mehr gefühlsmäßig gebrauchten Reaktionsträgheit. Ein Stoff ist reaktionsträger als ein anderer, wenn er zur Reaktion mit einem gleichen Partner bei gleicher Aktionskonstante und gleicher Affinität die größere Aktivierungsenergie braucht. Demnach ergäbe sich aus den angeführten Beispielen eine geringe Aktivierungsenergie bei den Indaminen, eine größere bei den Chinonen, die größte bei den Azofarbstoffen. Allerdings ist die Aktivierungsenergie in den Beispielen noch aus 2 Anteilen zusammengesetzt,

1. der Aktivierungsenergie des Wasserstoffdonators und
2. der des Wasserstoffacceptors.

Um die reine Aktivierungsenergie einer homologen Reihe feststellen zu können, muß man die Reaktion nur zwischen Gliedern derselben Reihe vollziehen lassen und um nur die Trägheit dieser Reihe neu zu messen, müssen die Reaktionspartner gleiche Affinität zum Wasserstoff besitzen. Diese Bedingungen sind nur durch einen Kunstgriff zu verwirklichen. Zwar oxydieren und reduzieren die Glieder einer homologen Reihe einander, was man präparativ feststellen kann, aber diese Reaktionen verlaufen nicht affinitätslos[1]), außerdem sind keine Methoden bekannt, den Reaktionsverlauf so gleichartiger Partner messend zu verfolgen. Das gelingt, wenn man die Partner mit optischer Aktivität zeichnet. Damit die Reaktion affinitätlos verläuft, muß man den d-Wasserstoffdonator durch seinen eigenen l-Wasserstoffakzeptor oxydieren lassen. Damit eine Kinetik messend zu verfolgen ist, muß ein noch gut meßbarer Un-

1) Darunter ist eine Reaktion gemeint, deren Gleichgewichtskonstante $K = 1$ ist.

terschied zwischen dem Drehungsvermögen des Donators und Acceptors sein, dieser verschwindet im Laufe der Kinetik, wenn man von äquimolekularen Mengen ausgeht.



Über die Größe dieser Drehungsdifferenz läßt sich heute theoretisch noch nichts voraussagen, lediglich aus dem bekannten Material, daß die Drehungen von Verbindungen mit Doppelbindungen im allgemeinen größer sind als die mit einfachen. Aus der Größe der angegebenen und anderer, hier gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, wäre zu erwarten, daß diese Reaktion sehr langsam in der Azoreihe, mittelschnell in der Chinonreihe, außerordentlich schnell in der Indaminreihe erfolgen würde. Die Trägheit nimmt in dieser Reihenfolge ab. Optisch aktive Glieder dieser homologen Reihen sind nicht bekannt. Meine Aufgabe sollte es zunächst sein, optisch aktive Chinone zu bauen und diese der Chinonreihe eigentümliche Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen. Da nach einiger Zeit es Herrn Merkel zuerst gelang, diese Reaktionsgeschwindigkeit zu messen, war es wichtiger, diese Reaktion in der Indaminreihe zu studieren, wo die präparativen und meßtechnischen Schwierigkeiten oft unüberwindlich schienen.

Nach vieler Mühe gelang es, ein optisch aktives Indamin herzustellen, bei welchem das Drehungsvermögen gemessen werden konnte und sich auch ausreichend von dem der Leukoverbindung unterschied. Die Erwartung, daß die zu messende Gleichgewichtseinstellung sehr schnell erfolgen würde, wurde in der Weise erfüllt, daß sie schneller ging, als ich nach meiner Methode messen konnte. Ferner wurde dabei festgestellt, daß ein Indoanilin Chinhydronbildung zeigt und zwar noch in außerordentlicher Verdünnung (0,01 mol). Bisher war bekannt, daß Chinone diese Erscheinung nur in festem Zustand, einfache Chinondiimine auch in Lösung zeigen. (Wursters Rot). Merkwürdigerweise hängt die Festigkeit der Chinhydronbildung von der optischen Konfiguration ab. Bei d—d Partnern ist sie ungefähr doppelt so stark, wie bei d—l Partnern. Diese Ergebnisse bedürfen der Bestätigung durch weitere Beispiele.

Aber schließlich gelang die Messung einer Reaktion, welche dem angestrebten Ziel ganz nahe kommt, auf kolorimetrischem Wege. Ich konnte die Gleichgewichtseinstellung zwischen einem roten Indamin und der Leukoverbindung eines blauen Indamins, das nahe-

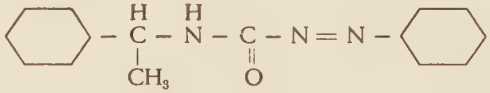
zu dasselbe Potential hatte, — Differenz 9 m V — und auch die Gleichgewichtseinstellung zwischen der Leukoverbindung des roten Indamins und einem anderen blauen Indamin von derselben kleinen Potentialdifferenz ziemlich gut messen.

Ergebnis: $k = 0{,}6 \cdot 10^6$

Die gestellte Aufgabe kann damit als gelöst gelten und es wird Aufgabe der Zukunft sein, weitere Beispiele auf gleichem Wege zu messen.

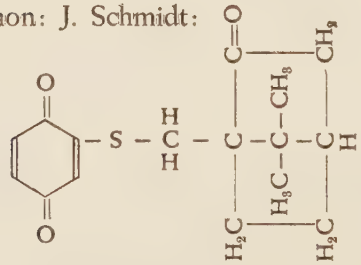
Zur Zeit der Drucklegung liegen folgende Geschwindigkeitskonstanten vor.

1. Azoverbindung: Th. Fischer.



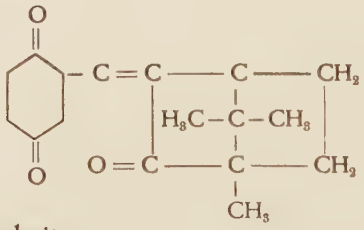
$k = 0{,}02$

2. Chinon: J. Schmidt:



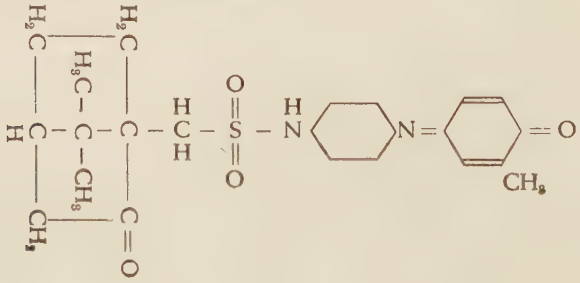
$k = 2{,}6$

H. Böhm und H. Keßler:



$k = 6{,}0$

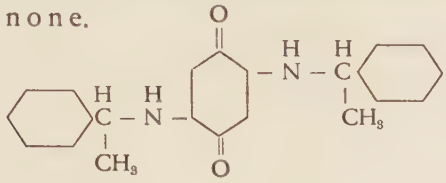
3. Indamin: Diese Arbeit:

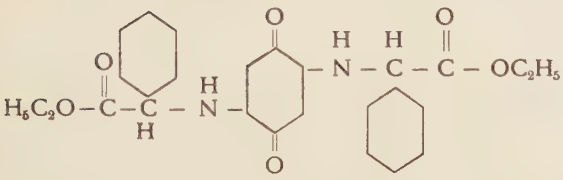


$k = 6{,}0 \cdot 10^5$

Zusammenstellung der gemessenen Oxydationspotentiale und Reaktionsgeschwindigkeiten.

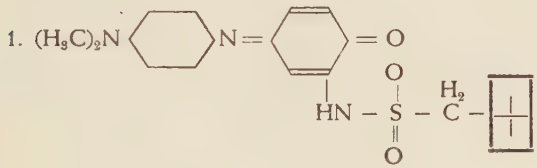
I. Chinone.

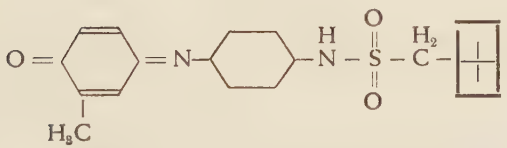


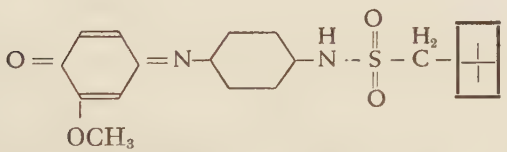


beide nicht genau gemessen in der Gegend von — 300 mV

II. Indoaniline:

1.  e = — 34 mV

2.  e = — 40,5 mV

3.  e = — 63 mV

III. 1. Diphenyl-semikarbazid + Benzochinon: $k = 0{,}185$
2. Leuko-indoanilin II_2 + p Benzochinon: $k = 0{,}95 \cdot 10^5$
3. Indoanilin II_2 + Diphenyl-semikarbazid: $k = 1{,}3 \cdot 10^2$
4. II_2 Pseudoracemisierung: $k = 6{,}0 \cdot 10^5$

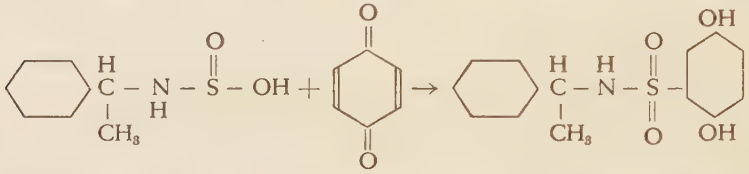
I. Übersicht über die Versuche zur Herstellung optisch aktiver Chinone und Indoaniline.

Mustert man das optisch aktive Material, von dem verhältnismäßig leicht beide Formen dargestellt werden können, so zeigt sich keine große Auswahl. Bedenkt man ferner noch, daß alle Reaktionen nicht am Zentralkohlenstoffatom angreifen dürfen, damit keine

Waldensche Umkehrung eintreten kann, so vermindert sich die Auswahl noch mehr. In dieser Arbeit wurden zwei Stoffe verwandt,

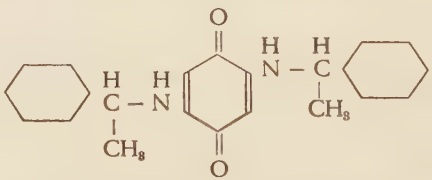
1. das α-Phenyläthylamin,
2. die Camphersulfosäure.

1. Eine Reaktion, die alle Chinone leicht vollziehen, ist die Addition von Sulfinsäuren zu Sulfonhydrochinonen. Deshalb wurde eine äußerlich analog gebaute Substanz, die α-Phenyläthylthionaminsäure anzulagern versucht. Lösungsmittel. Essigester, Alkohol.



Die Reaktion verläuft nicht wie gewünscht. Das Chinon wird teilweise reduziert und das Amin addiert.

2. Addition von α-Phenyläthylamin an p-Benzochinon. Die Versuche, ein Monoadditionsprodukt zu erhalten, mißlangen. Erhalten wurde immer folgendes Chinon von roter Farbe.



Eine katalytisch reduzierte Lösung des Hydrochinons zeigte, daß das Potential sehr tief bei ungefähr — 300 mV liegt. Eine Isolierung des Hydrochinons ist schwierig. Daher wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt.

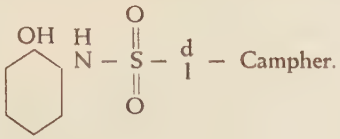
3. Nach einer Beobachtung O. Dimroths reagieren Thioharnstoffe mit p-Benzochinon. Leider verlief aber die Reaktion mit α-Phenyläthylaminthioharnstoff nicht wie zuerst gehofft, als Additionsreaktion. Das Chinon oxydiert den Thioharnstoff zu einem noch unbekannten Produkt, ebenso wirkt Bleitetraacetat. 1 Mol Harnstoff verbraucht 1 Mol Chinon oder 1 Mol Bleitetraazetat.

4. Optisch aktive Indamine und Indoaniline.

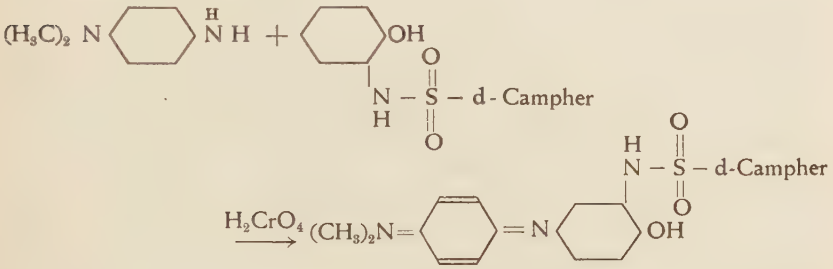
Allgemein werden acetylierte Monoamine (z. B. Acetanilid) nicht von Chinoniminen addiert, ebensowenig wie sie mit Diazoniumsalzen kuppeln. Umso merkwürdiger ist daher der Befund von Witt. Ber: 27 — 2370, daß Naphthylamintoluolsulfamid mit Diazoniumsalzen kuppelt. Ferner zeigt das D. R. P. Nr. 187 823 Kl. 22 d (Friedl. 1905/7 S. 768), daß diese Verbindung als Komponente zur Indo-

anilinbildung brauchbar ist. Es ergab sich daher die Frage, ob das Campher-β-sulfon-säureanilid im Gegensatz zum Azetanilid sich ebenso verhält. Es zeigt diese Reaktionen nicht.

5. Da sich Phenolester von Sulfosäuren langsamer bilden als Sulfanilide, ist es möglich, aus o-Aminophenol und Camphersulfochlorid ein Monoanilid zu gewinnen von folgender Konstitution.



Gemäß der Gleichung



erhält man unter gewissen Oxydationsbedingungen ein leicht rein herstellbares Indoanilin von blauer Farbe und großer Farbkraft. Die Drehungsmessung ist infolge der Farbtiefe unmöglich. Vielleicht ließe sich die optisch aktive Komponente mit p-Aminophenol zusammen zu einem meßbaren roten Indophenol verwenden.

6. Der Weg, der schließlich zum Erfolg führte, war vorgezeichnet in dem D.R.P. Nr. 160710, Kl. 22 q. Friedl. 1905/07 S. 494.

Der Weg erwies sich als äußerst mühsam, obwohl die Zwischenstufen schon bekannt waren, aber die Darstellungsmethoden mußten alle erst so ausgearbeitet werden, daß das Ausgangsmaterial der Endstufe rein und in großen Mengen zu gewinnen ist. Die Indoaniline dieser Bauart sollten gegen Säuren und Alkalien ziemlich beständige Verbindungen sein. Sie erwiesen sich als äußerst schwer kristallisier- und reinigbar, selbst als nur noch 2% Verunreinigungen vorhanden waren. Eine Reindarstellung gelang schließlich mit der chromatographischen Methode. Ferner wurden sie durch Alkalihydroxyd ziemlich schnell zersetzt, durch Eisessig in einigen Stunden merkbar. Die Kinetikmessung gelang nur unter Verwendung einer stark überlasteten Bogenlampe mit Rotfilter und auch da infolge Chinhydronbildung nur in 0,005 mol Lösung. Die Einzelheiten folgen im praktischen Teil.

II. Durchführung der Versuche.

1. Darstellung von α-Phenyläthylamin durch Reduktion von Acetophenonoxim.

Abgeänderte Vorschrift von Auwers: Ber 22—604. (1890)

Ansatz:	0,1	mol Acetophenon	= 12,0 g
	0,075	mol Hydroxylaminsulfat	= 12,3 g
	0,5	mol Natriumhydroxyd	= 20,0 g

Das Natriumhydroxyd (Schuppen) wird in 80 cm^3 Alkohol + 15 ccm Wasser warm gelöst. In die schwachgelbe Lösung (nicht ganz klar, da Natriumkarbonat unlöslich in Alkohol), gibt man das Acetophenon und kühlt in Eiskältemischung. Das Hydroxylaminsulfat löst man in 16 ccm Wasser heiß und gießt die Lösung langsam unter Rühren in die tief gekühlte Acetophenonlösung. Temperatur nicht über + 10°. Es scheidet sich Natriumsulfat ab. Das Kölbchen erhitzt man im Wasserbad 1 Std. auf 50—60° und dann 15 Min. zum Sieden. Man verdünnt mit 350 ccm dest. Wasser, bringt in Eiskältemischung und neutralisiert mit Salzsäure. Dabei scheidet sich das Oxim zuerst milchig, dann kristallin ab. In der Kältemischung 1 Std. stehen lassen, absaugen mit dest. Wasser nachwaschen. Manchmal ist dem Oxim noch etwas Natriumsulfat beigemengt. Trocknen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd. Rohprodukt weiß bis gelblich. Smp. 58°.

Erhaltene	Menge Oxim	11,4 g
	Theorie	13,5 g
	Ausbeute	84,5%

Reduktion des Acetophenonoxims zum Amin.

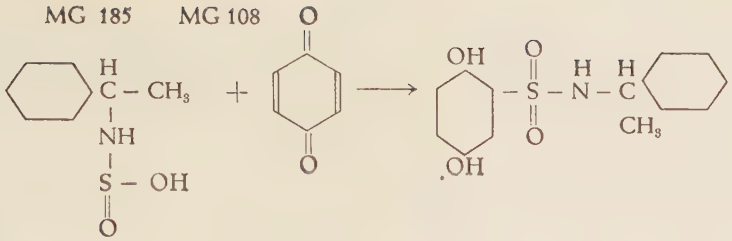
Literatur: Mohr, J. pr. Ch. 71—317. (1915).

Reduktionsmethode: Oxim in abs. Alkohol lösen und mit Natrium in der Siedehitze reduzieren. Das erhaltene Amin geht im Vakuum von 11 mm bei 69—70 Grad über ohne Vorlauf und Nachlauf. Ausbeute: 62—64%.

Einführungsversuch:

Die glatte Addition von Sulfinsäuren an Chinone zu Sulfonhydrochinonen legte den Gedanken nahe, eine äußerlich analog gebaute Substanz die α-Phenyläthylthionaminsäure zu verwenden.

MG 185 MG 108



Darstellung: Michaelis Ber 26, 2167 (1893). Man löst das Amin in der 50fachen Menge Äther abs. (nicht wesentlich weniger) und leitet trockenes Schwefeldioxyd ein. Die Thionaminsäure scheidet sich als weißes, feines Pulver an den Wänden ab. Da die Säure sehr leicht Hydrolyse erleidet, kommen für die Anlagerungsversuche nur wasserfreie Lösungsmittel in Betracht. Die Säure ist in Alkohol leicht, Essigester mäßig löslich, Benzol unlöslich. Reagenzglasversuche zeigten, daß in Alkohol und Essigester unter Rotfärbung der Flüssigkeit und schwacher Erwärmung eine Reaktion stattfindet.

Essigester als Lösungsmittel.

0,005 mol Thionaminsäure	= 0,92 g
0,005 mol p-Benzochinon	= 0,54 g

Das Benzochinon löst man in 20 ccm Essigester (alkohol- und wasserfrei), gibt die Säure fest zu. Die Lösung wird etwas warm und färbt sich blutrot. Schwacher Geruch nach Schwefeldioxyd. Über Nacht stehen lassen. Leukobindschedler ist negativ. Ester verdampfen.

Aufarbeitungsversuch a).

Roter Syrup wird mit Wasser verrieben und filtriert. Filterrückstand: schwarzes Harz. Filtrat eindampfen, roter Syrup, der mit wenig Wasser und etwas Eisessig auch nach 3 Tagen noch nicht kristallisiert ist. Verdünnen mit Wasser und 3 mal mit Äther ausschütteln. Der Äther bleibt farblos, beim Verdampfen hinterbleiben schmutzige Kristallnadeln vom Smp. 168°, mit Ferrichlorid zuerst schnell verschwindende Blaufärbung, dann Chinongeruch. Da reines Hydrochinon bei 173° schmilzt, erweist sich das erhaltene Produkt als gewöhnliches Hydrochinon.

Aufarbeitungsversuch b).

Die Esterlösung wird mit 20 ccm Alkohol und 20 ccm Benzol versetzt und an der Luft eindunsten lassen. Aus der ziemlich konzentrierten Lösung scheiden sich wenig weiße Kristalle ab. Smp. 206°

also weit höher als Hydrochinon. Diese Kristalle zeigen in Eisessig gelöst mit Ferrichlorid Blaufärbung, die bei weiterer Zugabe immer kräftiger wird und lange anhält, bis sie verschwindet. Dieses Verhalten zeigen Hydrochinone nicht. Die Versuche wurden deshalb abgebrochen.

2. Einführungsversuch.

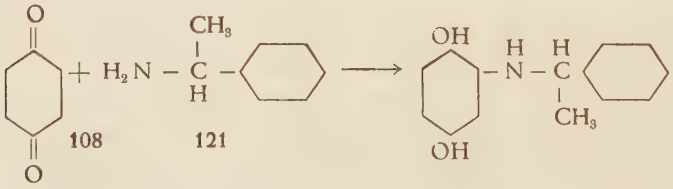
Nun wurde versucht, das Amin direkt in das Chinon einzuführen.

Literatur: Zinke, Ber. **12.** 1641. (1879)
Ber. **14.** (I). S. 94. (1881)
Suida: A. **416.** 113, (1919).

Die zu erwartenden Körper, Monoamidochinone und Diamidochinone waren laut Literatur für die geplanten Kinetikmessungen wenig erfreuliche Substanzen. Die Monoamido- und Anilidochinone zersetzen sich sehr leicht schon beim Umkristallisieren und polymerisieren sich schon beim Lösen in Eisessig in der Kälte. Die Diamidochinone sind beständig, meist aber wenig löslich. Obwohl keine Potentialmessungen vorliegen, war immerhin aus der Literatur zu ersehen, daß ihre Hydrochinone sehr luftempfindlich sind.

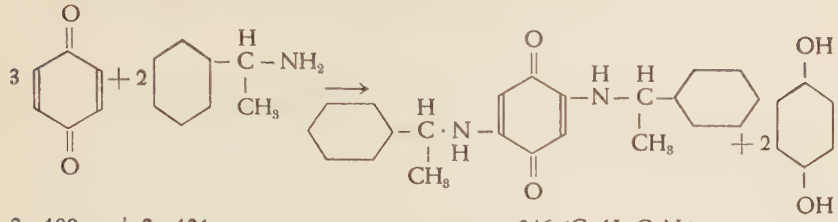
Anlagerungsversuche:

1. Zur Gewinnung von Monoamidochinonen in wässeriger, essigsaurer Lösung.



Nach dem Vorgehen Suidas zur Gewinnung von Monoamidochinonen wurde 1 mol essigsaures inaktives α-Phenyläthylamin und 2 mol Chinon in wässeriger Lösung zusammengegeben. Die Lösung wird in 2—3 Stunden blutrot, über Nacht scheidet sich dunkelrotes amorphes Pulver ab, das nicht umkristallisierbar ist. Durch Reduktionsmittel wird es nicht verändert. Daher scheint es ein Polymerisationsprodukt zu sein.

2. Diamidochinon aus alkoholischer Lösung.



3 · 108 + 2 · 121 346 ($C_{22}H_{22}O_2N_2$)

0,81 g p-Benzochinon (= 3 × 0,0025 mol) werden in 10 ccm heißem Äthanol gelöst. 0,60 g Amin (= 2 × 0,0025 mol) werden mit 0,84 ccm Essigsäure (6 n) neutralisiert, noch 5 ccm Alkohol zugegeben, und mit der Chinonlösung vereinigt. Sofort tiefrote Färbung. Über Nacht stehen lassen, am Morgen die roten Kristalle absaugen. Menge 0,7 g, Theorie 0,86 g, Ausbeute 81%. Smp. 183—185°.

Löslichkeit: Leicht löslich in Chloroform, Azeton, Pyridin. Mäßig löslich in Methanol, Äthanol, Eisessig. Fast unlöslich in Benzin Sdp. 120°.

5 g Rohprodukt wurden in 3—4 Anteilen aus 250 ccm Äthanol umkristallisiert, wobei immer die Mutterlauge des ersten Teiles als Lösungsmittel für den nächsten verwendet wurde. Nach 8 maligem Umkristallisieren änderte sich der Smp. nicht mehr 226—227° (korr.) Ausbeute 0,7 g rein.

Verbrennung:

Da N-Bestimmung einfacher und genauer, wurde nur N bestimmt.

Monoamidochinon	Diamidochinon
C 74 %	76,25%
H —	—
N 6,17%	8,09%

Gefundene Werte 8,08%, 7,91%.

Versuche zur Isolierung des Hydrochinons schlugen fehl. Das Chinon läßt sich mit Zinnchlorür reduzieren, aber es läßt sich dann nicht mehr regenerieren. Dagegen erhält man eine Hydrochinonlösung in Eisessig mit Zinkstaub, dabei zeigt sich, daß das Hydrochinon ziemlich luftempfindlich ist. Daher wurde zur Herstellung einer Hydrochinonlösung die katalytische Reduktion gewählt. Als Katalysator wurde 5%iges Palladium Bariumsulfat nach der Vorschrift von Schmitt, Ber. **52**, 409 (1919) hergestellt.

Prüfung des α-Phenylaethyl-Diamidochinons auf Reinheit und des Hydrochinons auf Beständigkeit gegen Eisessig.

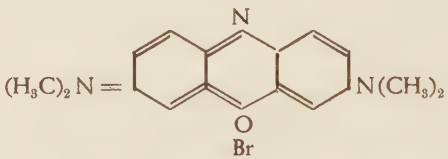
0,01 molare Chinonlösung in Eisessig wurde katalytisch reduziert und unter Luftabschluß in eine Mikrobürette filtriert. Die dabei verwandte Kohlensäure aus einem Kipp war jedoch nicht genügend luftfrei, da die Lösung in langer Schicht in der Bürette rötlich schimmerte.

Titration der unter CO_2 aufbewahrten Lösung mit 0,02 mol Bleitetraazetatlösung und Diphenylbenzidin als Indikator.

Indikatormenge: 1 ccm ges. Lösg. dann erfolgt Umschlag von rot nach blaurot.

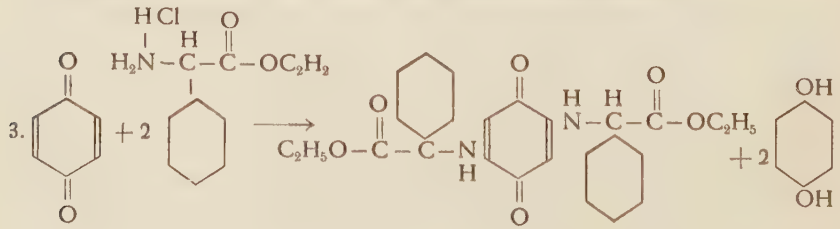
Zeit in Std.	gef. Wert	Soll-Wert	%
0	4,91	4,96	99
1	3,09	3.12	99
2	3,67	3,71	99
19	3,22	3,32	97
60 deutl. rosa	4,49	4,90	91,7

Das Hydrochinon ist also genügend haltbar. Die Chinonlösung ist gegen Eisessig beständig. Die Hydrochinonlösung gab mit dem Farbstoff von folgender Konstitution



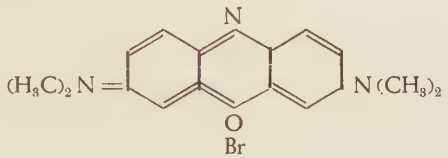
ein Gleichgewicht weit zu Gunsten des Chinons. Potential liegt also bei ungefähr — 300 m V.

Durch Einführung einer Carboxylgruppe in das Amin wurde versucht, ein Amidochinon mit günstigerem Potential zu bauen. Der Versuch d α-Phenylaminoessigsäure an Chinone anzulagern, schlug fehl, dagegen gelang es, deren Äthylester anzulagern.



Das Material stammte aus Versuchen von Frl. Dr. Dumpert und war nach folgender Literatur dargestellt worden: Marcel und Noyes. Am. Soc. **42**, 2264 [1920]. Ingersoll und Adams Am. Soc. **44**, 2933 [1922], **47**, 1168 [1925], E. Fischer, Berichte **41**, 1292 [1908].

0,001 mol = 0,162 g p-Benzochinon, 0,215 g salzsaurer Äthylester. Der Ester wird gerade in verg. Alkohol gelöst 0,10 g Natriumazetat zugegeben und dann das Chinon. Es entsteht sofort eine rote Lösung, über Nacht stehen lassen. Am Morgen mit Wasser versetzen und die rote flockige Masse absaugen. Menge 240 mg. Umkristallisieren aus viel Äthylalkohol gibt gelbrote Nadeln vom Smp. 226°. Löslichkeit in Eisessig gering mit roter Farbe. Die gesättigte Lösung wird katalytisch reduziert und erweist sich durch Titration mit Bleitetraazetat als 0,003 mol. Sie gab mit einer 0,003 mol Lösg. von

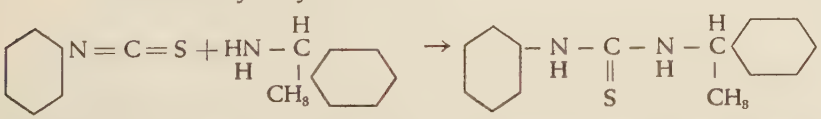


ein Gleichgewicht, das Potential liegt daher immer noch unbequem tief. Die Drehungsdifferenz der gesättigten Chinon- und Hydrochinonlösung in Eisessig war im Bereich der Meßfehler = 0,02°. l = 2 dm, λ = 6100 Å E.

Die Schwerlöslichkeit läßt vermuten, daß auch hier zweifache Addition eingetreten ist, wie sie die Formel zum Ausdruck bringt. Da der Körper jedoch infolge seiner Schwerlöslichkeit und der geringen Drehungsdifferenz für die gestellte Aufgabe unbrauchbar war, wurde diese Frage nicht mehr näher untersucht.

3. Versuche mit α-Phenyl-Äthylamin-Thioharnstoff.

Darstellung des α Phenyl-Äthylamin-Sulfoharnstoffes aus Phenylsenföl und α-Phenyläthylamin.



Michaelis Ber: **26**, 2167 [1893] 13,5 g Phenylsenföl (= 0,1 mol), (Vakuum dest. 93° 11 mm) farbloses, stark lichtbrechendes Öl, werden in 20 ccm Alkohol gelöst und die Lösung von 12,1 g (= 0,1 mol) inaktivem α-Phenyläthylamin in ebensoviel Alkohol zugegeben. Die Mischung erwärmt sich, beim Abkühlen und Reiben entsteht ein

fester Kristallbrei. Harnstoff abnutschen und mit wenig kaltem Alkohol waschen. Menge 23,2 g. Theorie 25,6 g, Ausbeute 90%. Smp. 103° rein 106°. Umkristallisieren aus Alkohol + Wasser.

Anlagerungsversuche in verschiedenen Lösungsmitteln.

Reagenzglasversuche zeigten, daß in Chlorbenzol, Dichloräthylen, Chloroform, ziemlich rasch Verfärbung nach rot eintritt. Daher wurde in diesen Lösungsmitteln je 0,001 mol angesetzt = 0,11 g Chinon, 0,256 g Sulfoharnstoff, 5—10 ccm Lösungsmittel. Nach 3—4 Stunden hatte sich bei jedem Versuch ein dunkelgrün glänzendes Chinhydron abgeschieden. Menge zwischen 0,03 und 0,08 g. Molekulargewichtsbestimmung mit Bleitetraazetat ergab, daß gewöhnliches Chinhydron vorlag.

Anlagerungsversuche in alkoholischer Lösung.

5,12 g Sulfoharnstoff + 2,16 g p-Benzochinon werden in 100 ccm Alkohol gelöst, und 0,5 ccm Eisessig zugegeben. Leukobindschedler ist bald negativ. Alkohol im Exsiccator abdunsten. Das entstandene hellbraune Harz wird mit Wasser verrieben, wobei es sich in ein weißes Pulver verwandelt. Menge 5 g. Das trockene Pulver ist stark wasserabweisend. Umkristallisieren aus Eisessig + Wasser; kleine Nadeln Menge 2 g, Smp. 98°. Das zum Verreiben des Harzes benutzte Wasser wurde mit einigen Tropfen Eisessig versetzt und auf dem Wasserbad eingeengt. Die stark eingeengte Lösung (hellbraun) wird mit Tierkohle entfärbt und im Exsiccator bis fast zur Trockene eingedunstet. Es entsteht ein weißer Kristallbrei, der abgenutscht wird. Menge 0,5 g, Smp. 167°. Benzohydrochinon schmilzt bei 172°. Das erhaltene Produkt in der wässerigen Lösung ist daher gewöhnliches p-Benzohydrochinon, was durch Titration mit Bleitetraazetat weiter bestätigt wird.

Ergebnis: p-Benzochinon wirkt auf den Sulfoharnstoff nur dehydrierend, da sich das umkristallisierte Produkt als unreiner Ausgangsstoff erweist.

Verhalten des Sulfoharnstoffs gegen Bleitetraazetat.

Mit Dibromtolidin entsteht bei Zugabe von $Pb\,Ac_4$ allmählich eine schmutzig blaugraue Farbe. Mit Diphenylbenzidin bleibt die Lösung farblos. Der Endpunkt ist nicht sehr scharf. Das kommt daher, daß der Indikator von dem entstandenen Oxydationsprodukt des Sulfoharnstoffs verbraucht wird. Titriert man bis fast zum Endpunkt und gibt dann erst Indikator zu, so tritt ein scharfer Um-

schlag ein, der nach ½ Minute wieder verblaßt ist. Die Einwagen wurden in 30 ccm Eisessig 99% Merk. gelöst, die angegebenen Mengen Pb-Azetat$_4$ zugegeben, dann 4 ccm Indikatorlösung und rasch titriert.

Einwagen an Sulfoharnstoff	Gefunden	Pb Ac_4 0,01 mol	Ohne Indikator zugegeben
0,0616 g	0,0622 g	24,26 ccm	22 ccm
0,0515 „	0,0524 „	20,45 „	18,5 „
0,0640 „	0,0639 „	24,95 „	23,0 „

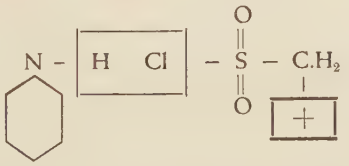
Ergebnis: 1 mol Sulfoharnstoff braucht 1 mol Bleitetraazetat bei der Oxydation. Auf dieselbe Weise wurde nun die Substanz vom Smp. 98° untersucht.

0,0544 g verbrauchen 20,96 ccm
0,0622 g „ 24,57 ccm } 0,01 mol Bleitetraazetat

Daraus berechnet sich ein Molekulargewicht von 259 und 254, also das Molgewicht des Sulfoharnstoffes (256). Das erwartete Hydrochinon hätte 364. Auch die Färbung mit Dibromtolidin plus Pb Ac_4 war die des Thioharnstoffs. Der Verlauf der Reaktion ist noch unklar, führt aber nicht zu dem gewünschten Hydrochinon.

4. Optisch aktive Indamine.

Mit Carbonsäuren azylierte Aniline reagieren nicht mehr mit Chinoniminen und kuppeln nicht mit Diazoniumhydroxyd. Da dies das Tolnolsulfonsäure-naphtylamid[1]) aber tut, wurde versucht, ob auch Campher-β-sulfonsäure-anilid dazu fähig ist.



25 g usw.

Darstellung von Campher-β-sulfonsäure-anilid.

25 g (0,1 mol) Camphersulfochlorid werden in 59 g (0,6 mol) frisch dest. Anilin unter Eiskühlung eingetragen. Das Sulfochlorid geht rasch in Lösung, gleich darauf erstarrt das Ganze zu einer butterartigen Masse, die Temperatur steigt auf 40°. Eine halbe Stunde stehen lassen, mit Eis kühlen, mit 4 n-Salzsäure ansäuern, feine weiße Flocken. Sie werden 4mal mit je 500 ccm 4 n-Salzsäure von 50° C angerührt, abgesaugt, dann 7mal mit je 500 ccm Wasser.

1) Friedl. 1905/07 S. 768. — Witt Ber. **27** — 2370 [1894].

Das Filtrat gibt nun keine Chlorreaktion mehr. Trocknen. 28,5 g Smp. 120 — 120,5 rein weißes Pulver. Ausbeute: 92,8%.

Eigenschaften: Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Benzol, Äther, Chloroform, Essigester, Eisessig, schwer in Tetrachlorkohlenstoff, Benzin 120°, unlöslich in Wasser. Löslich in sehr verdünnter Natronlauge. Das Natriumsalz ist leicht aussalzbar. Reagiert nicht mehr mit Ferrichlorid in alkoholischer Lösung. Umkristallisieren: 11 g werden in 200 ccm siedendem Benzin (120°) gelöst usw. Weiße Kristallnadeln, Mutterlauge schwachgelb, 9,8 g Smp. 121°.

Drehungsmessung: 0,1 mol in Essigester. (768 mg/25 cm^3) 20°; Na; 2 dm $\alpha = + 2{,}85°$ $[\alpha]_{20}^{D} = + 46{,}4°$.

Kupplungsversuch mit Campher-β-sulfonsäure-anilid als Phenolkomponente.

Aus 9,3 g (0,1 mol) Anilin, 100 ccm 4 n-Salzsäure, 100 g Eis und 7,5 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser wird eine Diazoniumsalzlösung hergestellt und filtriert. Volumen der Lösung 228 ccm. 0,310 g (0,001 mol) d-Campher-β-sulfonsäure-anilid werden in 1 ccm 4 n-Natronlauge + 75 ccm Wasser warm gelöst und mit Eis gekühlt. Es bleibt alles gelöst. 2,3 ccm (0,001 mol) Diazoniumsalzlösung werden mit Soda neutralisiert, bis rotgelbe Färbung entsteht und in die Sulfanilidlösung eingegossen. Die Lösung bleibt gelb, Farbänderung tritt keine ein. Nach 10 Minuten wird angesäuert, das unveränderte Sulfanilid fällt in weißen Flocken aus.

Versuch zur Indamindarstellung.

0,310 g (0,001 mol) d-Campher-β-sulfonsäure-anilid werden in 2 ccm 4 n-Natronlauge und 75 ccm Wasser gelöst, 0,15 g (0,001 mol) p-Aminophenolchlorhydrat zugegeben, auf 0 Grad gekühlt und 2 ccm 2 n-Natriumhypochloritlösung zugegeben. Die Lösung ist schmutzig gelbbraun, Indaminbildung aber nicht eingetreten. Der Versuch wurde mit dem gleichen Ergebnis wiederholt mit Bleitetraazetat und Eisessig als Lösungsmittel, ferner mit Dimethyl-p-phenylendiamin als Komponente. Man erhält zuerst die Farbe des Wurster'schen Rots, die bei Zugabe der ganzen berechneten Menge Bleitetraazetat in ein blaustichiges Rot übergeht, das sich auch in einer reinen Dimethyl-p-phenylen-diaminlösung bildet. Beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich Flocken aus, die durch Bleidioxyd bräunlich aussehen. Umkristallisiert aus Benzin, haben sie den Smp. 118 Grad, sind also unverändertes Sulfanilid.

Reinheitsprüfung von Indoanilinen.

Die bisher benutzte Methode der Reinheitsbestimmung war die Verbrennung. Diese sagt aber bei großem Molekulargewicht und der Ähnlichkeit der Verunreinigungen nur wenig aus. Daher wurde versucht, eine spezifische Eigenschaft des Moleküls zu bestimmen, im Fall der Indamine ihre Reduzierbarkeit zu Leukobasen. Reduktionsmittel für eine titrimetrische Methode in Eisessig stehen nicht viel zur Verfügung. Es wurde das Titantrichlorid gewählt und das von Harren Diss. 1932 zuerst verwandte Naphtohydrochinon. Außerdem konnte die zu einer Analyse nötige Menge auf 20—30 mg gesenkt werden, die Genauigkeit der Titration beträgt 0,5%.

Verfahren bei Titantrichlorid. Herstellung der Lösung: 30 ccm einer 10%igen Handelslösung werden mit 50 ccm conc. Salzsäure versetzt und mit heißem Wasser auf 2 Liter verdünnt. Die Lösung ist dann ungefähr 0,02 normal. Die Aufbewahrung geschieht in geschlossener Apparatur unter Wasserstoff, der aus einem Kipp stammt. Der Wasserstoff wird mit Kaliumpermanganat und Natriumbikarbonatlösung gewaschen und über erhitzten Platinasbest geleitet. Der Titer dieser Lösung fiel in 1½ Jahren von 2,262 auf 1,919, also um 15,2%. Da die Salzsäure zersetzend auf Indamine einwirkt, muß man in gepufferter Lösung titrieren. Als guter Puffer erwies sich Natriumazetat in Eisessiglösung. In dieser Lösung lassen sich auch gegen starke Säuren sehr empfindliche Indamine titrieren. Die Einstellung der Titanlösung erfolgte immer auf Ferriammonsulfatlösung und auf p-Benzochinon.

Einstellung auf Ferrilösung. 2 ccm 0,1 n-Lösung werden mit 10 ccm 2 n-Salzsäure verdünnt, 2 ccm Ammonrhodanidlösung (20%) zugegeben und langsam auf Entfärbung titriert. Die Titration erfolgt im Kohlensäurestrom. Dagegen erweist es sich als unnötig, die Ferrilösung vorher auszukochen. Man erhält immer die gleichen Resultate.

Einstellung auf Chinon. Die Titration geschieht wegen der Gefahr der Salzsäureaddition in gepufferter Lösung. Herstellung der Pufferlösung: 150g krist. Natriumazetat werden in 500 ccm siedendem Eisessig gelöst und die Lösung mit Kohlensäure gesättigt. 40—50 mg Chinon werden im Meßkolben zu 50 ccm mit Eisessig CO_2 gelöst und je 10 ccm zur Einstellung verwendet. Als Indikator dienen einige Tropfen Leukomethylenblaulösung, die man mit Zinkstaub herstellt. 10 ccm Chinonlösung + 10 ccm Pufferlösung werden langsam unter gutem Durchmischen im CO_2-Strom titriert. Umschlag blau, farblos. Die Einstellung auf Eisen und Chinon muß auf mindestens 0,4% übereinstimmen. Ebenso erfolgt die Titration der Indamine.

Das Naphtohydrochinon wird aus dem technischen Produkt hergestellt. Die Darstellung erfolgt nach Russig. J.f.pr.Ch. **62** S. 32 [1900]. Nur muß man beim Umkristallisieren viel Tierkohle zugeben und einmal öfter umkristallisieren. Die Carboraffin-Kohle von Lurgi war der Merck'schen Tierkohle weit überlegen. Man erhält schneeweiße Kristalle, die man nochmals aus Essigester mit Petroläther umfällt. Die Eisessiglösung eines solchen Produkts hat, wenn sie mit an Stickstoff gesättigtem Eisessig gemacht worden ist und im Dunkeln unter Stickstoff aufbewahrt wird, gute Titerkonstanz. Die längste Zeit, in der ein Titer sich hielt, war 14 Tage. Konzentration 0,01 mol.

Titerbestimmung der Naphtohydrochinonlösung.

Es gibt zwei Methoden:

1. wenn man eine Bleitetraazetatlösung hat, stellt man auf sie ein mit Dibromtolidin als Indikator; Umschlag: Gelb-Dunkelgrün.
2. man stellt ebenfalls auf Chinon ein.

Als Indikator verwendet man in diesem Fall eine mit Zinkstaub hergestellte Leukolösung von Dimethoxyindoanilin. Der Umschlag erfolgt von Blaugrün nach Gelb und ist nicht ganz so scharf, wie mit Dibromtolidin und Bleitetraazetat. In 0,01 mol Lösung ist er auf 0,02 ccm scharf zu sehen. Man arbeitet wie bei $TiCl_3$ im CO_2-Strom und benutzt 2 cm weite Präparatengläser mit ebenem Boden, so daß man in größter Schichtdicke beobachten kann. Das Naphtohydrochinon erlaubt ganz in Eisessig zu arbeiten, dafür sind die Umschläge farbschwacher Indamine nicht so scharf. Aber es ist spezifischer als Titantrichlorid, da es Verunreinigungen, die Titantrichlorid noch reduziert, nicht mehr reduziert. Für Indamine, deren Potential unter — 100 m V liegen, ist es natürlich wegen der Gleichgewichtseinstellung unbrauchbar. Den größten Vorteil bot es aber bei der Darstellung der Indamine zur Prüfung des Rohprodukts. Nur mit ihm waren Änderungen der Oxydationsbedingungen auf ihre Wirkung prüfbar. Die quantitativen Reinheitsprüfungen wurden meist mit Titantrichlorid und Naphtohydrochinon vorgenommen und stimmen mindestens innerhalb 1% überein.

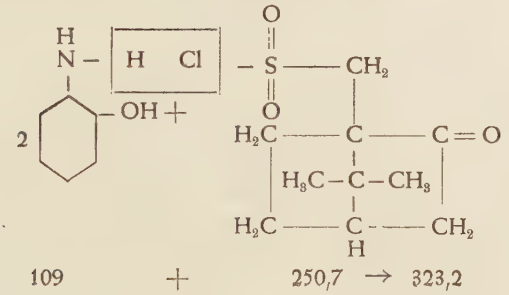
Darstellung von Indoanilinen mit optisch aktivem Rest in der Phenolkomponente.

Reinigen von technischem o-Aminophenol.

Man löst 30 g technisches o-Aminophenol in 500 ccm siedendem Essigester, fügt frisch geglühte Tierkohle hinzu und filtriert. Rote Lösung, aus der das o-Aminophenol in fast weißen, stark glänzenden

Blättern auskristallisiert. Durch Zugabe von 200 ccm Benzin wird die Abscheidung vervollständigt. 23 g Smp. 174/175 Grad. Oder: Man löst 50 g in 800 ccm siedendem Wasser, gibt Natriumhydrosulfit zu und filtriert. Beim Absaugen muß man mit Natriumhydrosulfit haltigem Wasser auswaschen, sonst erhält man beim Trocknen ein braunes Produkt. 40 g hellgelbe Kristalle, Smp. 172 Grad.

Darstellung von d-Champher-β-sulfonsäure-2-oxy-anilid.



Ausführung: 12 g o-Aminophenol (0,1 mol) + 10% werden in 50 ccm absolutem Alkohol aufgeschlämmt, 12,5 g (0,05 mol) d-Camphersulfochlorid zugegeben, die Luft durch Stickstoff verdrängt und über Nacht in der Schüttelmaschine geschüttelt. Das o-Aminophenol geht dabei in Lösung, sie ist tief dunkelrot gefärbt. Der Alkohol wird im Vakuum weitgehend abgedampft, der Rückstand dann mit viel Äther aufgenommen und die Ätherlösung solange mit 4 n-Salzsäure durchgeschüttelt, bis diese nicht mehr gefärbt wird. Dadurch entfernt man das gebildete Aminophenolchlorhydrat. Einmal mit Wasser waschen. Die Ätherschicht wird im Becherglas mit 5 n-Natriumhydroxydlösung verrührt, wobei sich ein dicker Brei von Natriumsalz bildet. Er wird abgesaugt und mit Äther gewaschen.

Verarbeitung des Ätherfiltrats. Die Ätherschicht wird mit Wasser durchgeschüttelt, bis das Waschwasser keine alkalische Reaktion mehr zeigt, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Es hinterbleiben 0,5 g gelbe Blättchen vom Smp. 44°. Da der Kamphersulfosäureäthylester bei 46° schmilzt, ist ein Disubstitutionspunkt des o-Aminophenols nicht entstanden, die 0,5 g sind gewöhnlicher Äthylester, der rein bei 46° schmilzt.

Verarbeitung des Natriumsalzes: In Wasser lösen, etwas Natriumhydrosulfit zugeben, mit 4 n-Salzsäure ansäuern und in Äther aufnehmen. Ätherlösung 2mal mit Wasser durchschütteln, mit Natriumsulfat trocknen und den Äther im Vakuum abdampfen.

Es hinterbleibt ein Öl, das beim Abkühlen kristallinisch erstarrt. Menge 9,4 g, Smp. 116°.

Eigenschaften: Reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, gibt in Pyridin mit Kupfersalzen eine tief dunkelgrüne Lösung, löst sich in sehr verdünnter Natronlauge, bei Zugabe von conc. Natronlauge fällt das Natriumsalz in weißen Nadeln.

Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln: Leicht löslich in Anisol, Chloroform, Eisessig, Essigester, Dioxan, Äther, mittel in Benzol, schwer in Benzin und in Wasser. Lösungsmittel zum Umkristallisieren: Benzol, Benzin, Aussüßen der alkoholischen Lösung mit Wasser.

2 g in 10 ccm Benzol geben 1,6 g schwachrosa Nadeln, Smp. 122/123. 2 g in 400 ccm Benzin (120°) geben 1,7 g schwach gelbe Nadeln, Smp. 121/122°. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus Benzol schmilzt das Produkt bei 123/124 Grad und ändert sich durch weiteres Umkristallisieren nicht. Der Smp. ist nicht scharf, es bildet sich erst eine trübe Schmelze, die innerhalb eines Grades klar wird. Spätere Versuche lieferten ein Produkt, dessen Smp. nicht über 117/118 Grad stieg. Reinigung über das Natriumsalz änderte daran nichts. Es scheinen geringe Mengen von Verunreinigungen hartnäckige Begleiter zu sein.

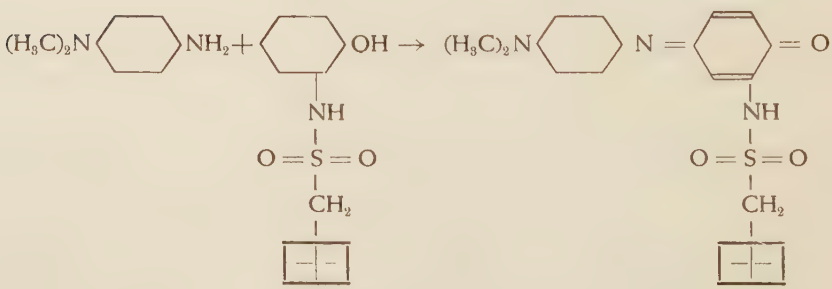
Reinheitsbestimmung durch Verbrennung: 40,9 mg geben 1,65 ccm Stickstoff, 20° C. 752,5 mm. Das sind 4,65%. Theorie 4,34%.

Drehungsmessung: 0,1 mol in Essigester (wasser- u. alkoholfrei!) 20° NaLinie 2 dm (0,808 g in 25 cm^3)

$$a = +1{,}65^0 \quad [\alpha]_{20}^{D} = +\frac{165}{6{,}464} = +25{,}2^0$$

Darstellung von 2-d-Campher-β-sulfamino-4 (4 Dimethylamidophenyl)-imido-1-keto-1,4 Dihydrobenzol mit verschiedenen Oxydationsmitteln.

1. Bleitetraacetat.



136 332,2 455,2

1,03 g Nitroso-dimethylanilin-chlorhydrat (0,005 mol) (Darstellung Gattermann, Wieland, 21. Aufl. S. 296) wird in 20 ccm Wasser + 5 ccm Eisessig aufgeschlämmt und mit Zinkstaub reduziert. Die Lösung wird abgesaugt und der Schlamm mit 20 ccm Propionsäure-Eisessig (2 Teile Propionssäure, 3 Teile Eisessig) ausgewaschen. 1,62 g d-Campher o-Aminophenolsulfanilid (0,005 mol) löst man unter Durchleiten von CO_2 durch Erwärmen in der Diaminlösung. Die Lösung ist rot. In Eiskältemischung auf — 5° kühlen, alles bleibt gelöst. 4,43 g Bleitetraazetat löst man in 30 ccm Eisessigpropionssäure warm und kühlt vorsichtig auf 2° C ab (übersättigte Lösung). Mischen, blaugrüne Lösung, allmählich 500 ccm eiskaltes Wasser hinzufügen. Der Farbstoff scheidet sich harzig aus, verwandelt sich aber unter Kühlung und Reiben in Flocken. Absaugen, mit viel Wasser waschen, 5 ccm der dunkelgrünen Mutterlauge geben bei Zugabe von Naphtohydrochinon eine farblose wasserklare Lösung. Der Farbstoff bildet nach dem Trocknen ein dunkelblaues Pulver. Menge 1,53 g.

2. Natriumhypochlorit.

Die alkalische Oxydation geht schlecht, weil man zuviel Alkali braucht, um das Zinkhydroxyd zu lösen. Deshalb wurde in saurer Lösung oxydiert. Die Herstellung der Diaminlösung geschieht wie unter 1. Die Phenolkomponente wird in 20 ccm Eisessigpropionssäure gelöst, dann gemischt und auf — 7° abgekühlt. 10 ccm 2 n-Natriumhypochloritlösung (titriert) werden tropfenweise unter starkem Rühren zugegeben. Lösung wird zuerst weinrot, am Ende violettblau. 500 ccm Eiswasser zugegeben, der Farbstoff bildet zähe Schmieren, die erst nach langem Kühlen und Reiben fest werden. Die Mutterlauge ist grünbraun, in starker Verdünnung gelb. Zugabe von Naphtohydrochinon bewirkt fast keine Aufhellung. Dunkelblaues Pulver 1,22 g.

3. Chromsäure als Oxydationsmittel.

Verfahren wie bei 2. 10 ccm 2 n-Chromsäure aus Chromtrioxyd und Wasser. Temperatur Anfang — 6° C, Ende — 3° C. Da sich beim langsamen Versetzen der Lösung mit Wasser der Farbstoff in den Versuchen 1 und 2 zuerst harzig abscheidet, wurde die ganze Menge in 500 ccm Eiswasser unter Rühren gegeben. Der Farbstoff kommt so gleich in Flocken. Absaugen und gut auswaschen. Mutterlauge blaugrün, 10 ccm mit Naphtohydrochinon versetzt, geben schwach weinrote Lösung. Menge 1,82 g dunkelblaues Pulver.

4. Unter folgenden Bedingungen der Oxydation scheidet sich der Farbstoff gleich aus.

0,005 mol = 1,04 g Nitrosodimethylanilinchlorhydrat in 20 ccm Wasser + 4 ccm Eisessig mit Zinkstaub reduzieren, absaugen mit 10 ccm Wasser + 2 ccm Eisessig nachwaschen. 1,62 g d-Campher-o-Aminophenolsulfanilid in 28 ccm Eisessig lösen, mischen, auf — 5° abkühlen und mit 10 ccm 2 n-Chromsäure zusammenoxydieren. Der Farbstoff fällt sofort aus. Zur vollständigen Abscheidung 100 ccm Eiswasser zugegeben, die Flocken absaugen und waschen. 10 ccm blaugrüne Mutterlauge + Naphtohydrochinon geben eine schwach weinrote Lösung. Menge 1,6 g dunkelblaues Pulver.

Reinheitsprobe der verschiedenen Produkte. Je 10 mg der erhaltenen Rohprodukte werden in Kolorimeterröhrchen in 5 ccm Eisessig gelöst und mit Naphtohydrochinonlösung reduziert. Die Leukolösungen werden verglichen.

Reihenfolge	Versuch	Oxydm.	Leukolösung.
1.	3.	H_2CrO_4	wasserklar, farblos.
2.	1.	$PbAc_4$	noch keine erkennbare Farbe, aber von 1 verschieden.
3.	4.	H_2CrO_4	Lichtbraun.
4.	2.	NaOCl	rote Lösung.

Umkristallisation des Indamins.

Versuche, das Indamin aus hochsiedendem Benzin (120) umzukristallisieren, lieferten neben viel Rückstand ein blaues Pulver, es sah so aus, als wenn Zersetzung einträte. Schöne Kristalle von grünem Oberflächenglanz erhält man durch rasches Lösen in viel warmem Essigester und Ausfällen mit Leichtpetroläther. Die auf wenige Kubikzentimeter eingedampfte Mutterlauge riecht nach Propionsäure, ein Zeichen, daß diese von den Farbstoffflocken stark adsorbiert wird. Die Indoanilinflocken waren immer mit viel Wasser ausgewaschen worden. Das Pulver war geruchlos.

Beispiel: 1,82 g werden in 50 ccm heißem Essigester gelöst, filtriert (wenig Rückstand auf dem Filter) und mit 150 ccm Petroläther (30—50) versetzt. Über Nacht Eisschrank. Grüne Kristalldrusen. Menge 1,52 g. Dies Verfahren wird noch zweimal wiederholt.

Reinheitsprüfung:

Mit Titantrichlorid: 25,48 mg verbrauchen 5,45 ccm 0,02 n, Theorie: 5,6, Reinheit 97,6%

26,21 mg verbrauchen 5,64 ccm, 0,02 n, Theorie: 5,75, Reinheit 98,2%.

Mit Naphtohydrochinon: 24,73 mg Indamin verbrauchen 5,35 ccm Naphtohydrochinonlösung 0,01 mol. Theorie: 5,42,

Reinheit 98,7%. 21,88 mg verbrauchen 4,71 ccm. Theorie: 4,79 ccm, Reinheit 98,4%. 23,40 mg verbrauchen 5,05 ccm, Theorie: 5,13, Reinheit 98,5%. Die beiden Titrationsmethoden stimmen miteinander innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Eigenschaften des Indoanilins.

Löslichkeit: Leicht löslich in Äthanol, Eisessig, Essigester, Chloroform, Pyridin, Aceton, Dioxan, mittel in Benzol, schwer in Benzin (120°), Äther.

Farbe der Kristalle: grünglänzend.

Farbe der Lösung: In fast allen Lösungsmitteln blau, in Eisessig blaugrün.

Verhalten gegen Säuren:

a) Eisessig. In der Kälte mindestens einige Stunden beständig. Nach langem Stehen (15 Stunden schon sichtbar) bildet sich in geringer Menge ein ebenfalls blauer Farbstoff, der aber durch Naphtohydrochinon nicht reduziert wird. Indoanilin verträgt 3 min. Kochen in Eisessig. Naphtohydrochinon gibt noch farblose Lösung.

b) Salzsäure. 1 Tropfen 4 n-Salzsäure zur alkoholischen Lösung bewirkt sofort Verfärbung nach dunkelgrün. In einigen Minuten wird die Lösung wasserklar gelb.

c) Schwefelsäure. 1 Tropfen 4 n-Schwefelsäure bewirkt in der alkoholischen Lösung ebenfalls sofort Verfärbung. In conc. Schwefelsäure löst sich das Indamin rot auf. Die mit Wasser verdünnte Lösung sieht wie alkalische Phenolphtaleinlösung aus, durch Naphtohydrochinon nicht reduzierbar.

Verhalten gegen Basen.

a) Natriumkarbonatlösung. Indamin löst sich weder in verdünnter, noch in conc. Lösung. Die alkoholische Lösung wird bei Zusatz etwas rotstichiger blau. Nach 20 Min. Stehen wird angesäuert und Naphtohydrochinon zugegeben. Es entsteht eine farblose Lösung.

b) Natriumhydroxydlösung. Das Indamin löst sich in verdünnter, nicht aber in conc. Lauge. Die Farbe verblaßt nach 1 bis 2 Std. und wird schmutzigrot.

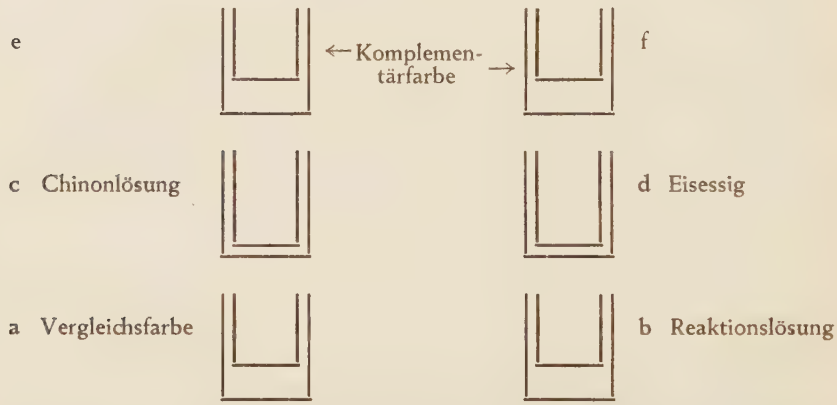
Ergebnis: Gegen Eisessig einige Stunden beständig.
Gegen starke Säuren sehr empfindlich.
Gegen Alkali einige Minuten beständig.

Die Drehungsmessung des Indamins gelang nicht, da es zu farbstark ist. Sogar eine 0,001 mol-Lösung in 5 cm Schicht war undurchdringlich, selbst für direktes Sonnenlicht.

Potentialbestimmung und Arbeitsweise mit Leitzkolorimeter.

Die Potentialbestimmung geschah kolorimetrisch mit dem Dreistufenkolorimeter von Leitz. Dies gestattet die Verwendung von Komplementärfarben, wodurch die kolorimetrische Genauigkeit sich sehr erhöhen läßt. Leider wurde beobachtet, daß durch das Auswechseln der Meßgefäße sich der Nullpunkt bis zu ungefähr 4% verschieben kann. Ohne diesen Fehler sind die Messungen je nach der Farbe mit einer Genauigkeit von 2—3% auszuführen.

Anordnung.



Bei Gebrauch des Kolorimeters füllt man in a und b die gleiche Farbstofflösung. In c und d Wasser, in e und f die Komplementärfarbe ein. Die Schichtdicke in a und b wird gleich eingestellt und c f solange variiert, bis man ein graues oder graugrünes Gesichtsfeld erhält. Ist dies nicht zu erreichen, so muß man eine andere Komplementärfarbe wählen. Sodann werden durch Zentrieren der Lampe die beiden Gesichtsfeldhälften gleichhell gemacht und geprüft, ob die Gleichheit auch bei höherer oder tieferer Schichtdicke von a b erhalten bleibt. In diesem festgestellten Schichtdickenbereich dürfen dann die späteren Messungen gemacht werden. Die Potentialmessung geschieht dann nach obiger Anordnung.

Indoanilin: Toluhydrochinon 1 : 1.

Lösungen:

Indoanilin:	45,5 mg	in 50 ccm	Eisessig	= 0,002 mol
Toluhydrochinon:	24,8 mg	in 100 ccm	Eisessig	= 0,002 mol
Benzohydrochinon:	22 mg	in 100 ccm	Eisessig	= 0,002 mol

Komplementärfarbe: 0,01 mol Azobenzol in Eisessig.

Reaktionslösung: 5 cm³ Indoanilinlösung + 5 ccm Toluhydrochinonlösung = 10 ccm 0,001 mol Anfangskonzentration.

Vergleichslösung: 1.) 5 cm³ 0,002 mol Farbstofflös. werden auf 50 ccm verdünnt, die Lösung ist daher 0,0002 mol. 2.) 5 cm³ 0,002 mol verdünnt auf 25 cm³ = 0,0004 mol.

Schichtdicke	1.) $\frac{a}{b}$	2.) $\frac{a}{b}$
5 mm	1,51	0,79
10 mm	1,58	0,82
15 mm	1,65	0,83
Mittelwert	1,58	0,81

Berechnung:

1. Konz. des Indoanilins im Gleichgew. $0{,}0002 \cdot 1{,}58 = 0{,}000316$
   Konz. des Leukoindoanilins $0{,}001 - 0{,}000316 = 0{,}000684$

$$K = \frac{3{,}16^2}{6{,}84^2} = 0{,}214$$

2. Konz. des Indoanilins im Gleichgew. $0{,}0004 \cdot 0{,}81 = 0{,}000324$
   Konz. des Leukoindoanilins $0{,}001 - 0{,}000324 = 0{,}000676$

$$K = \frac{3{,}24^2}{6{,}76^2} = 0{,}230$$

$$K_{\text{Mittel}} = 0{,}22$$

$$eF = -29 \cdot 0{,}657 - 54{,}5 = +19 - 54{,}5 = -35{,}5 \text{ mV}$$

Messung mit Benzohydrochinon.

Verhältnis F : H = 1 : 2

Reaktionslösg.: 5 cm³ Indoanilinlösg. (0,002 mol) + 5 cm³ Eisessig + 10 ccm Benzohydrochinonlösg. 0,002 mol.

Vergleichslösg.: 5 cm³ Indoanilinlösg. 0,002 mol auf 25 cm³ verdünnt mit Eisessig = 0,0004 mol.

Schichtdicke	$\frac{a}{b}$
5 mm	0,85
10 „	0,88
15 „	0,888
Mittelwert	0,873

Berechnung:

Konz. des Leukoindoanilins 0,0005—0,000348 $= 1{,}508 \cdot 10^{-4}$
Konz. der Hydrochinonlös. 0,001—0,0001508 $= 8{,}492 \cdot 10^{-4}$
Konz. des Indoanilins im Gleichgew. $0{,}0004 \cdot 0{,}873 = 0{,}0003492$

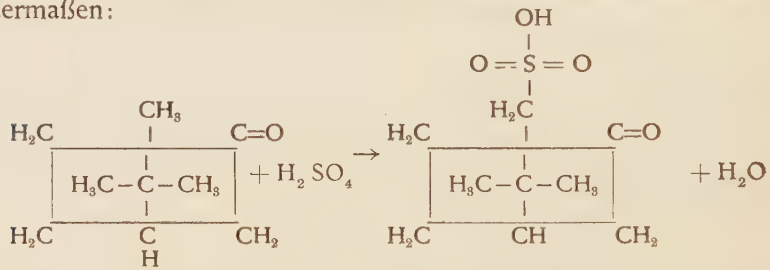
$$K = \frac{3{,}492 \cdot 8{,}492}{(1{,}508)^2} = 13{,}02$$

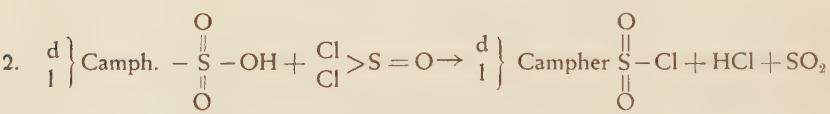
$$e = -29 \cdot 1{,}145$$
$$= -33\ mV$$

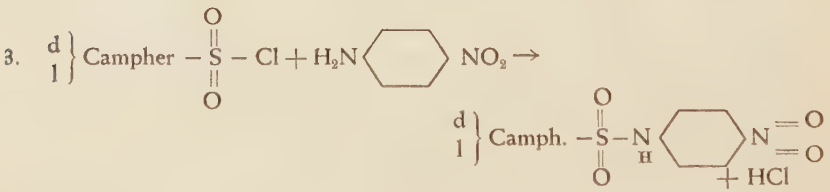
Die Übereinstimmung der beiden Messungen ist gut.

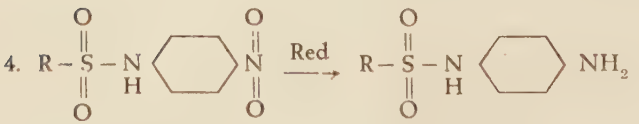
6. Darstellung von Indoanilinen nach Friedlaender 1905 – 07 Seite 496. DRP Nr. 160710 KL 12 q.

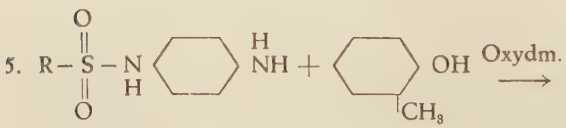
Hier ist die Herstellung von Indoanilinen mit Arylsulfamidogruppe beschrieben. An Stelle der dort verwandten Toluolsulfosäure mußte in diesem Fall eine optisch aktive Sulfosäure genommen werden, von der beide Formen zugänglich sind. Eine solche ist die Camphersulfosäure. Der Bau des Indoanilins geht daher folgendermaßen:

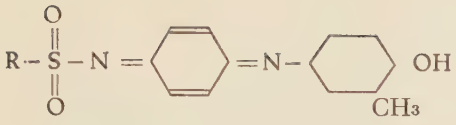
1. a)


2.


3.


4.


5.




6 a) Campher.

Für Campher liegen viele Drehungsmessungen vor. Für Benzollösung: s. Literaturzusammenstellung bei Gumbrich, Phys. Z. 24, 434 (1923). Als Mittelwert ergibt sich

$$[\alpha]_{20}^{D} = + 40{,}77^0 \quad \text{in Benzol} \quad c = 10$$

Der d-Campher stammte aus zwei Lieferungen von Schimmel & Co. Smp. 179° und hatte folgende Drehung: 1,2 g gelöst zu 12 ccm in thiophenfreiem trockenen Benzol c = 10, Halbschatten 2°, Natriumlinie, 2 dm Rohr, 20° C.

$$\alpha_1 = 8{,}25^\circ, \quad [\alpha]_{20}^{D} = + 41{,}25^0$$

$$\alpha_2 = 8{,}19^0 \quad [\alpha]_{20}^{D} = + 40{,}95^0$$

l,Campher war im Handel nicht zu bekommen, aber l-Borneol von Schuchardt. Das Borneol wurde mit conc. Salpetersäure zum Campher oxydiert nach der Vorschrift in Ullmann, Organisch-Chemisches Praktikum. I. Aufl. S. 235.

Ansatz: 2,01 mol = 310 g Borneol. Die Trocknung des Camphers im Exsiccator dauert lange und ist nicht vollständig. Daher wird das erhaltene Produkt in der Filterpresse ausgepreßt, in 600 ccm Petroläther (30—50) gelöst, das ungelöste Wasser mit der Pipette entfernt und die Lösung mehrere Stunden mit frisch geglühtem Natriumsulfat geschüttelt. Lösungsmittel im Wasserbad abdampfen, zuletzt bei 80° Badtemperatur, schließlich 5 Min. Vakuum. Man erhält so ein lockeres Pulver, Menge 241 g, Theorie 308 g. Ausbeute 78,3%. Smp. 178,5°.

Reinigung: Sublimation im Vakuum bei 100°. Smp. 179,5/80.
Drehungsmessung: Bedingungen wie bei d-Campher. $\alpha_1 = -8{,}37^\circ$

$$\alpha_2 = - 8{,}35^0 \quad [\alpha] = - 41{,}85^0 \quad [\alpha] = - 41{,}75^0$$

Sowohl der d- wie der l-Campher drehen etwas höher, wie es dem mittleren Literaturwert entspricht. Als Ausgangsmaterial sind sie aber als genügend rein anzusehen.

6 b) Camphersulfosäure von Reychler.

Molgewicht 232.

Darstellung: Houben Weyl, 3. Aufl. S. 1077. Größere Ausbeuten als die angegebene von 45% konnten durch Variation der Bedingungen nicht erhalten werden. Nach einer Woche Stehen erhält man meist 42%. Das Umkristallisieren geschieht aus handelsüblichem Essigester. 16 g in 75 ccm geben 10,35 g (Eiskühlung bei der Kristallisation) Smp. des 3mal umkristallisierten Produktes: Bei Zimmertemperatur ins Bad und schnell geheizt, bei 120° werden die Kristalle opak, bei 130° wieder weiß undurchsichtig, bei 192° fangen sie an zu sintern und schmelzen bei 197° unter Zersetzung. Bringt man sie erst bei 190° ins Bad, so schmelzen sie bei 198°. Das Racemat, das aus der Essigesterlösung von je 50 mg d- und l-Camphersulfosäure durch Verdampfen des Lösungsmittels erhalten wurde, verhält sich ebenso, schmilzt aber erst bei 201/2° unter Zersetzung.

Reinheitsprüfung durch Titration. d-Campher-β--sulfosäure. Smp. 197/98° 3mal aus Essigester, im Ölvakuum bis zur Gewichtskonstanz über P_2O_5 getrocknet. 0,6470 g verbrauchen 27,9 ccm 0,1 n-Natronlauge Methylrot als Indikator. Theorie: 27,86 ccm, Reinheit 100,1%; 0,4772 g verbrauchen 20,52, 0,1 n-Natronlauge. Theorie: 20,58, Reinheit 99,8%.

l-Camphersulfosäure. Smp. 196/97° 2mal aus Essigester. 0,6670 g verbrauchen 28,2 ccm, 0,1 n-Natronlauge. Theorie: 28,70 ccm, Reinheit 97,9%. 0,8084 g verbrauchen 34,04 ccm, 0,1 n-Natronlauge. Theorie: 34,81 ccm, Reinheit 97,8%.

Die Hygroscopizität der Sulfosäure ist nicht sehr groß. In 24 Stunden nahmen 3 g Sulfosäure an der Luft um 56,6 mg, also knapp 2% zu.

Drehungsmessungen: Vergleichswerte sind in der Literatur keine geeigneten vorhanden. d-Camphersulfosäure Schmp. 198°; (titriert 100%) 20°, 2° Halbschatten, D-Linie c = 10,1 = 2 dm Lösungsmittel Wasser. $\alpha_1 = + 4{,}416°$ $\alpha_2 = + 4{,}412°$

$$[\alpha]_{20}^{D} = + 22{,}08^0$$

l-Camphersulfosäure, dieselben Bedingungen Smp. 196/97°. Titriert 98% $\alpha_1 = - 4{,}383°$ $\alpha = - 4{,}395°$

$$[\alpha]_{20}^{D} = - 21{,}94^0$$

Die Drehung ist fast gleich, obwohl die l-Sulfosäure nicht rein ist, weil sie wahrscheinlich noch Wasser enthält. Der d-Wert ist als richtig anzusehen.

6 c) Camphersulfosäurechlorid Molgew. 250,6.

Literatur: Smiles und Hilditch Soc. 91, 522 (1907). Die Methode ist gut, muß aber etwas abgeändert werden, weil durch Zersetzung des überschüssigen Thionylchlorids mit Wasser man immer ein unreines Produkt erhält, das bei der folgenden Stufe sehr schlechte Ausbeuten gibt. Das technische Thionylchlorid wird erst von Schwefel gereinigt (Meyer u. Schlegel. Monatsh. Chem. 34. — 569 [1913]) durch Destillation über ein Gemisch von Leinöl und Bienenwachs. Man erhält so eine farblose Flüssigkeit.

Darstellung: 0,5 mol = 116 g einmal aus Essigester umkristallisierte Sulfosäure werden mit 1 mol = 120 g gereinigtem Thionylchlorid im Wasserbad am Rückflußkühler mit Chlorkalziumaufsatz solange auf 70° erwärmt, bis die Reaktion vorüber ist. Das Thionylchlorid wird im Vakuum entfernt. Zurück bleibt eine hellgelbe Schmelze, die mit 100 ccm heißem Hexahydrotoluol versetzt wird. Das Sulfochlorid kristallisiert in rein weißen Blättchen aus. Menge 120 g. Durch Eindampfen der Mutterlauge im Vakuum auf die Hälfte erhält man noch weitere 2,2 g. Theorie 125,3 g, Ausbeute 97,8%. Smp. 64°. Umkristallisation. 20 g Sulfochlorid werden in 20 ccm heißem Hexahydrotoluol gelöst und filtriert. 1 Stunde Kältemischung, absaugen, mit gekühltem Petroläther waschen. Menge 18 g. Smp. 67°. Literatur 67—68°.

Reinheitsprüfung des d-- und l-Sulfochlorids durch Titration,

d-Verbindung. Smp. 67°, 0,1281 g verbrauchen 10,15 ccm 0,1 n-Natronlauge mit Methylrot als Indikator. Theorie: 10,24 ccm. Reinheit 99,3%.

l-Verbindung. Smp. 66°. 0,2575 g verbrauchen 20,54 ccm 0,1 n-Natronlauge. Theorie 20,52 ccm, Reinheit 100,3%.

Drehungsbestimmung des d- und l-Camphersulfochlorids.

2° Halbschatten D-Linie c = 10 in Benzol, l = 2 dm 20° C.
$\alpha_1 = +\ 7{,}610 \quad \alpha_2 = +\ 7{,}629$

$$[\alpha]_{20}^{D} = +\ 38{,}09^0$$

l-Verbindung $\alpha_1 = -\ 7{,}558$; $\alpha_2 = 7{,}581$

$$[\alpha]_{20}^{D} = -\ 37{,}85^0$$

6 d) d- u. l-Campher-β-Sulfonsäure-p-Nitranilid.

Literatur: Morgan-Micklethwait Soc. 87, S. 77.

Morgan stellt diese Verbindung her durch Kochen von Campher-sulfochlorid mit überschüssigem p-Nitranilin in Toluollösung. Man erhält diese Verbindung so aber nur in einer Menge von ungefähr 10% und nicht rein. Morgan selbst sagt über Ausbeuten nichts aus. Die Ausarbeitung einer guten Darstellungsmethode kostete viel Zeit. Versuche, mit Bariumkarbonat, Bariumkarbonat und Kupferpulver als Kondensationsmittel in Benzollösung mißlangen. Desgleichen solche mit Diäthylanilin. Eine 20%ige Ausbeute war zu erhalten mit der Methode von Hahn und Walter. Ber. **54**—1531, [1921] Patterson, Journ. Chem. Soc. [1932] S. 1715. Als beste Methode erwies sich die Einhornmethode mit Pyridin, die anfänglich auch ziemliche Schwierigkeiten bei der Reinigung bot. Die erhaltene gute Ausbeute zeigt, daß die Wedekind'sche Reaktion (Wedekind Ber. **56** S. 643) [1923] unter milden Bedingungen nicht merkbar wird, freilich treten in geringer Menge rote Nebenprodukte auf.

Endgültige Darstellungsmethode. Das verwandte p-Nitroanilin wurde einmal aus Toluol umkristallisiert. Das Pyridin wird am Rückfluß über einem Gemisch von festem Kaliumhydroxyd und Bariumoxyd entwässert und abdestilliert. Eine Probe darf mit festem Bleitetraazetat keine Braunfärbung geben.

Ansatz: 0,473 mol = 118,5 g Camphersulfochlorid
0,473 mol = 65,2 g + 50% = 98 g p-Nitranilin
200 ccm Pyridin.

Arbeitsweise: Das p-Nitranilin wird in Pyridin gelöst (es löst sich nicht ganz) und die blutrote Lösung in Eiskältemischung auf — 10 bis — 15° gekühlt. In kleinen Portionen wird das Sulfochlorid eingetragen, t. steigt auf 0 Grad. Über Nacht in der Kältemischung stehen lassen, dann noch 1 Tag bei Zimmertemperatur. Es bildet sich ein Brei von Pyridinchlorhydrat. In Kältemischung kühlen und mit 600 ccm Wasser unter Reiben versetzen. Gelbrote Kristalle. Die angesäuerte Mutterlauge enthält nur noch wenig rote Schmieren. Die abgenutschten und mit Wasser gewaschenen Kristalle werden in der Reibschale zerrieben und 4mal mit je 1 Liter 2 n-Salzsäure von 50 Grad C. ausgezogen zur Entfernung des überschüssigen p-Nitranilins. Das erhaltene Produkt ist hellbraun. Zur weiteren Reinigung löst man es in der siedend heißen Lösung von 147 g Natriumkarbonat in 4200 ccm Wasser. Die braunen Verunreinigungen bleiben ungelöst. Man gibt 5 g Tierkohle zu, läßt erkalten und saugt durch ein gut gedichtetes Filter. Das Filtrat ist rein gelb. Mit conc. Salzsäure ansäuern, das Nitranilid fällt in feinen weißen Flocken; absaugen, 4mal mit je 1 Liter 2 n-Salzsäure von 50° C aufschläm-

men und nach ½ Stunde absaugen. In 800 ccm heißem vergälltem Äthanol lösen, filtrieren mit 800 ccm Wasser aussüßen. Über Nacht bei — 10° Winterkälte. Weiße Nadeln, Mutterlauge gelb. Menge 146,5 g. Theorie 166 g, Ausbeute 88%. Smp. 146,5/147° l-Verbindung 92%. Morgan Smp. 145°.

Eigenschaften: Weiße Nadeln, leicht löslich in Pyridin, Dioxan Aceton. Mäßig löslich in Alkohol, heißem Benzol. Schwer löslich in Benzin 120°, Benzol kalt. Das Kaliumsalz ist schwerer löslich als das Natriumsalz. Vergrößerung der Pyridinmenge führt zu schlechteren Ausbeuten. Zur Drehungsmessung wird einmal aus Benzol umkristallisiert. Smp. 147°. Literaturwerte liegen keine vor. 2° Halbschatten. D-Linie c = 10 in reinstem trockenem Pyridin. 1 = 2 dm 20° C.

d-Verbindung. $\alpha_1 = + 8{,}874$, $\alpha_2 = + 8{,}868$.

$$[\alpha]_{20}^{D} = + 44{,}35^0$$

l-Verbindung $\alpha = -8{,}864°$ $[\alpha]_{20}^{D} = - 44{,}32^0$

6 e) d u. l Campfer-β-sulfonyl-p-phenylendiamin. Molekulargew. 322.

$(C_{16}H_{22}O_3N_2S)$

Literatur: Morgan, Micklethwait Soc. **87**, 78, (1905). Um die Sulfanilidbindung nicht zu sprengen, reduziert Morgan mit Eisen und Essigsäure in heterogener Phase. Das Diamin bleibt im Eisenschlamm und wird durch Alkohol extrahiert. Da es schwer löslich ist, ist dies mühsam, man erhält auch kein reines Produkt. Ausbeute 60—70%. Der Eisenschlamm ist manchmal schlecht filtrierbar. Daher wurde die von O. Dimroth entwickelte Methode der Reduktion mit ätherischer Zinnchlorürlösung probiert, die ein reineres Produkt liefert. Literatur: Dimroth und Pfister Ber: **43**, 2759, [1910]. Die Ausbeute ist allerdings nicht besser[1]).

Darstellung der ätherischen Zinnchlorürlösung. Das Zinnchlorür wird im Vakuum bei 180° getrocknet und fein gepulvert. In 440 ccm trockenen Äther + 0,5 mol = 95 g Zinnchlorür + 5 ccm Wasser, werden 80 g trockenes Salzsäuregas unter Eiskühlung eingeleitet, wobei das Zinnchlorür in Lösung geht. Das Volumen beträgt jetzt 500 ccm. Die Lösung ist daher 1 mol.

[1]) Wie nach Abschluß der Arbeit im Reagensglasversuch gefunden wurde, geht die Reduktion am besten mit alkalischem Natriumhydrosulfit, man erhält so mühelos das gewünschte Diamin.

Reduktion: 0,1 mol Nitranilid 35 g werden in 500 ccm Zinnchlorürlösung so eingetragen, daß sie im Sieden bleibt, es bilden sich zwei Schichten. Man gibt 250 ccm Benzol zu und läßt noch 10 Minuten sieden. Das Zinndoppelsalz scheidet sich kristallin ab, die Lösung ist wieder homogen. Absaugen, mit Äther waschen. 44 g weißes Doppelsalz des 4-wertigen Zinns. Das Salz wird in 500 ccm Wasser gelöst, auf 50° erwärmt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Zinnsulfid wird abgesaugt und das Filtrat mit Natriumbikarbonat neutralisiert. Das Diamin fällt in weißen Flocken aus, wird abgesaugt und mit verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen. Weißes Pulver, Menge 15,2 g. Das Sulfid wird mit der gleichen Menge Wasser + 20 ccm 2 n-Salzsäure noch zweimal ausgezogen und liefert noch 4 und 1 g. Theorie: 32,2 g, Ausbeute 63%. Die Ausbeute schwankt von 60—75% in 10 Ansätzen. Smp. 186°.

Eigenschaften: Leicht löslich in Pyridin, mittel in Aceton, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Benzol, Benzin, Äther, Wasser. Umkristallisierbar aus Aceton + Ligroin, besser aus Essigester. 7,7 g in 300 ccm heißem Essigester lösen und in Eiskältemischung kristallisieren lassen. Man erhält 5 g weiße Blättchen vom Smp. 188°. Aus der Mutterlauge wird das Übrige umkristallisiert. 6 g in 300 ccm geben 5 g. Nach 3—4 maliger Benutzung der Mutterlauge erhält man rosa Kristalle.

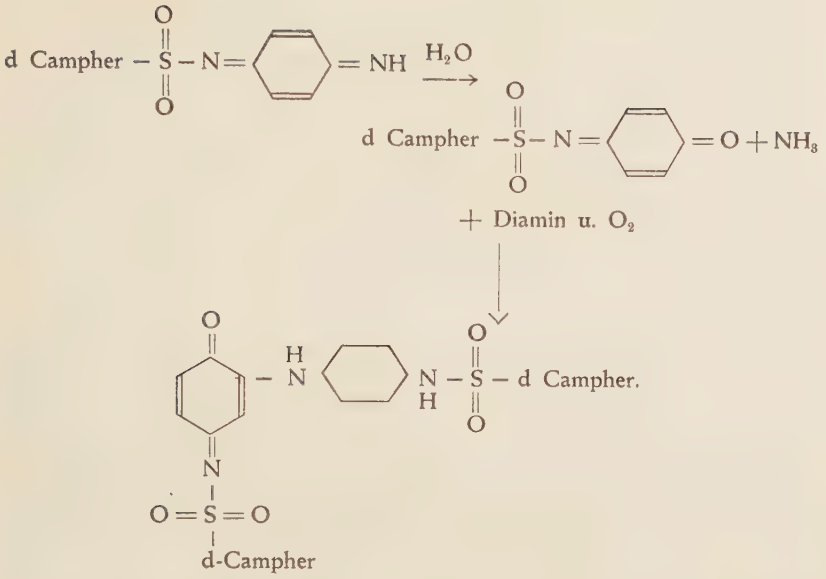
Drehungsbestimmungen: c = 10 in Pyridin, l = 2 dm, Natriumlinie, 20° C, Halbschatten 2°.

d-Verbindung: $\alpha = +8{,}621$ Grad. $[\alpha]_{20}^{D} = +43{,}11°$

l-Verbindung: $\alpha = -8{,}698$ Grad. $[\alpha]_{20}^{D} = -43{,}49°$

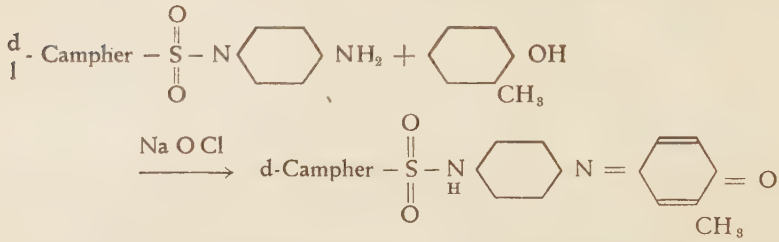
6 f) Oxydation zum 4-d-Campher-β-sulfimido-chinondiimin.

Aus der katalysierenden Wirkung substituierter p-Phenylendiamine auf den Umsatz von Semikarbaziden mit Chinonen (Diss. Wiesner 1932) geht hervor, daß das Chinonimin und Diimin nicht in die Reihe der Chinone gehört. Daher sollte versucht werden, die Reaktionsgeschwindigkeit des optisch aktiven Chinondiimins zu messen. Die Versuche, es mit Bleitetraacetat in Eisessiglösung herzustellen, zeigten aber, daß es wegen Nebenreaktionen nicht verwendbar ist, wahrscheinlich Reaktionen folgender Art:



Diese Erklärung wurde durch folgende Tatsachen veranlaßt. Wenn man die zum Holodiimin berechnete Menge $PbAc_4$-Lösung zu einer 0,01 mol Lösung des Diamins sehr schnell gibt, so erhält man eine rotgelbe Lösung. Titriert man sofort mit Naphtohydrochinon zurück, so findet man ungefähr 90% des Diimins wieder. Der Umschlag ist nicht scharf. Gibt man zu einer schnell hergestellten Diiminlösung die gleiche Menge Diaminlösung in einem Schuß zu, so wird die Lösung im Laufe von ungefähr 5 Min. tief dunkelrot, bei Chinhydronbildung müßte die Farbvertiefung augenblicklich eintreten. Dieser Vorgang tritt auch nach 20 Min. Stehen der Diiminlösung noch ein, ein Zeichen, daß das Diimin nach dieser Zeit noch teilweise vorhanden ist. Gibt man zu der tiefroten Lösung dann die zum Holodiimin noch fehlende $PbAc_4$-Menge, so tritt keine Farbaufhellung ein, ein weiterer Beweis, daß kein Chinhydron vorliegt. Diese blutrote Lösung läßt sich mit Naphtohydrochinon reduzieren. Andererseits reduziert eine mit Zinkstaub hergestellte Leukolösung eine Dimethoxyindoanilinlösung. Das Potential dieser Verbindung liegt daher zwischen — 116 und — 243 m V. Eine äußerlich ähnliche Lösung entsteht aus p-Benzochinon und Diamin. Sie wird aber von Naphtohydrochinon nicht reduziert. Die mit Zinkstaub erhaltene Leukolösung reduziert natürlich ebenfalls Dimethoxyindo-anilin. Beide Substanzen sind in fester Form braunrote, erdige Pulver, die es nicht gelang, kristallisiert zu erhalten.

Darstellung von 2-Methyl-4-(4-d-Campher-β-sulfamido-phenyl) imido-1-keto-1,4 Dihydrobenzol.



Die Unbeständigkeit des Chinondiimins, ließ schon auf ein unreines Indoanilin schließen. Durch Variation der Oxydationsbedingungen, die sich auf Oxydationsmittel, Alkalikonzentration, Temperatur und Lösungsmittel erstreckte, wurde die Methode gefunden, die ein möglichst reines Produkt liefert. Dabei ergab sich, daß die Oxydationen in Eisessig mit Chromsäure das schlechteste Produkt gaben. Dann kam Bleidioxyd, Kaliumferrizyanid, Natriumhypochlorit. Größere Alkalikonzentrationen verschlechtern das Produkt, tiefe Temperatur (—15°) ebenfalls, da sie nur durch Kochsalz zu erreichen ist und dabei das Diamin ausgesalzen wird. Am besten bewährte sich folgende Arbeitsweise:

Ansatz 0,03 mol.

1. 9,70 g Diamin werden in 120 ccm 1 n-HCl gelöst } gekühlt
2. 3,24 g o-Cresol werden in 240 ccm 1 n-NaOH gelöst } auf 0°
3. 60 ccm 1 mol Natriumhypochloritlösung (titriert) werden mit 250 ccm Eiswasser verdünnt.
4. In einem 3 Lit. Becherglas wird 1 Lit. dest. Wasser ungefähr zu einem Viertel in feinen Kristallen gefrieren lassen. (Eis enthält sonst immer Schmutz). Man gießt 2 in 1 und die Mischung in 4). Nr. 3 wird dann unter heftigem Rühren zugegeben. Es bildet sich eine violettblaue Lösung, die vom Eis abgenutscht wird und aus der mit Essigsäure das Indoanilin in roten Flocken gefällt wird. Absaugen, mit viel Wasser waschen und auf Tonteller streichen. Über Calciumchlorid und Natriumhydroxyd trocknen. Hellrotes Pulver. Schmp. ungefähr 56—60°. 12,1 g. Das Pulver ist nur eine unbeständige Modifikation. Es wird mit 100 ccm Äther übergossen, dabei verwandelt es sich vorübergehend in ein rotes Harz. Der Äther färbt sich tiefrot, nach einigen Minuten Reiben, wird das Harz pulverig. Absaugen 11,9 g Schmp. 134°. Das Indamin ist schwer kristallisiert zu erhalten, aus den meisten Lösungsmitteln kommt es als Lack.

Kristallisation: Man löst die 11,9 g in 250 ccm Essigester (alkohol- und wasserfrei) und versetzt mit 750 ccm Petroläther (30—50),

Dabei scheiden sich wenig rote Schmieren ab. Nach 10 Min. filtriert man und läßt mindestens über Nacht im Eisschrank stehen. Das Indamin scheidet sich in dunkleren schweren und hellroten leichten Kristalldrusen an der Glaswand ab. Menge 9,1 g. Dies Verfahren wird 3 mal wiederholt. Impfen mit Kristallen hat gar keinen Zweck, die Abscheidung erfolgt nur am Glas. Das schließlich erhaltene Kristallgemenge wird im Achatmörser gepulvert um sicher einheitliche Proben zu erhalten.

Eigenschaften: Schmp. 138°, unter Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, mittel in Benzol, Eisessig, schwer in Benzin (120) mit roter Farbe, in starker Verdünnung rotgelb. Läßt sich aus Benzin 120 umkristallisieren (0,2 g in 300 ccm). Man erhält so nur die schwerere, dunkelrote Kristallform. In Alkalien löst sich das Indoanilin mit violettblauer Farbe, in Natriumkarbonatlösung schwer, in Natronlauge leicht, das Natriumsalz läßt sich mit viel Kochsalz aussalzen. Aber die Probe mit Naphtohydrochinon zeigt, daß das Lösen in Alkali die Reinheit sehr verschlechtert hat. Das Indoanilin läßt sich aus der Natriumsalzlösung mit Chloroform ausschütteln. Die alkoholische Lösung verändert sich bei Zugabe von 4 n HCl in der Kälte nicht sichtlich, bei Kochen wird sie gelb. Die Eisessiglösung verträgt 1 Min. Kochen.

Reduktionsmittel, wie Phenylhydrazin, Hydrazinhydrat usw. reduzieren schon die kalte alkoholische Lösung zu einer gelben Leukolösung. Die Eisessiglösung der Leukobase (Palladium Bariumsulfat) ist farblos, in dicker Schicht (20 cm 0,01 mol) graugrün durch noch vorhandene Verunreinigungen. Reduziert man die alkalische Lösung mit Natriumhydrosulfit und versetzt mit festem Ammonchlorid, so fällt die Leukobase in weißen Flocken aus. Aber die Versuche, sie umzukristallisieren, führten zu keinem Erfolg. Sie wurde schließlich folgendermaßen hergestellt.

Darstellung der Leukobase.

1. Methode:

1 g Farbstoff wird in 40 cm^3 heißem Toluol gelöst und tropfenweise, frisch im Vakuum destilliertes Phenylhydrazin zugesetzt, bis die Lösung gelb geworden ist. In diese Lösung gibt man ¼ Reagenzglas frisch ausgeglühte Tierkohle, die mit wenig Toluol angeteigt ist. Nach kurzem Schütteln filtriert man in eine auf -10^0 gekühlte Mischung von 100 cm^3 Petroläther (30—50) + 100 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff. Die Leukobase fällt in feinen gelbweißen Flocken aus, wird abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Menge: 0,6—0,7 g. Wenn zuviel Phenylhydrazin zur Reduktion genommen wurde, verwandeln sich die gelben weißen Flocken auf dem Filter in ein gelbes Öl. Zur weiteren Reinigung löst man 1,6 g des erhaltenen Produkts in 50 cm^3 warmen Toluol und gießt in 200 cm^3 auf -10^0 ge-

kühlten Petroläther (30—50°). Dies wiederholt man nochmals, man erhält 1,1 g lockeres gelbweißes Pulver, das sich in Lösungsmitteln gelb löst. Löslichkeit: l.l in Alkohol, Eisessig, Pyridin, Aceton, mittel in Chloroform, fast nicht in Benzin. Gibt man irgend eines dieser Lösungsmittel außer Benzin und Petroläther in zum Lösen ungenügender Menge zu, so verwandelt sich das Pulver in ein gelbes Öl. Kristallisationsversuche waren immer negativ. Bei 60—65° sintert die Leukobase zu einem pappigen Öl, einen richtigen Schmelzpunkt besitzt sie nicht. Sie wird im Vakuum eingeschmolzen aufbewahrt.

2. Methode: (nur mit ganz reinem Farbstoff.)

500 mg des chromatographisch gereinigten Farbstoffs werden in 20 cm^3 0,5 n Na OH + 2 cm^3 gesättigte Natriumhydrosulfitlösung gegeben und gerührt. Man erhält eine gelbe Leukolösung, verdünnt mit 100 cm^3 Wasser und säuert mit einigen Tropfen Eisessig an. Der Leukokörper fällt in feinen weißen Flocken. Absaugen, gut auswaschen. Menge 430 mg. Auch so gewonnener Leukokörper läßt sich nicht kristallin gewinnen, sondern aus Benzol Petroläther nur umfällen.

Titration des d- und l-Indoanilins jedes 3 mal umgefällt.

1. mit Titantrichlorid. d-Indoanilin.

25,1 mg verbrauchen 5,75 ccm 0,02 mol-Lösung Theorie: 5,88 ccm. Reinheit 97,8%.
20,4 mg verbrauchen 4,71 ccm. 0,02 mol-Lösung Theorie: 4,78 ccm. Reinheit 98,4%.
Mitel: 98,1%.

2. Naphtohydrochinonlösung. Der Umschlag ist nach etwas Übung festzustellen, besser titriert man aber mit Leukodimethoxyindoanilin als Indikator.

28,83 mg verbrauchen 6,64 ccm 0,01 mol-Lösung.
Theorie: 6,76 ccm. Reinheit 98,3%.
l-Indoanilin. Titantrichlorid.

24 mg verbrauchen 5,56 ccm 0,02 mol-Lösung. Theorie: 5,64 ccm. Reinheit 98,6%.

Naphtohydrochinon.

32,45 mg verbrauchen 7,50 ccm. Theorie: 7,62 ccm Reinheit 98,4%.

Das d- und l-Indoanilin ist daher nicht ganz rein, doch wurde zunächst auf eine weitere Reinigung wegen ihrer Schwierigkeit verzichtet, später lieferte die chromatographische Methode ein 100% Produkt.

Beständigkeitsprüfung in Eisessig.

Zeit		Naphtohydrochinonverbrauch von je 5 ccm Indaminlösung
0		5,46 ccm
15 Min.		5,47 „
30 „		5,46 „
60 „		5,46 „
120 „	Leukolös. etwas grüngrau	5,42 „
180 „	Leukolös. deutlich grüngrau	5,40 „

Am andern Tag war keine Titration mehr möglich, die Lösung war schmutzig braunrot. Mit Naphtohydrochinon entstand eine dunkelgrau-grüne Lösung, die fast undurchsichtig war.

Drehungsmessungen.

Die übliche Beleuchtungsanordnung des Polarisationsapparates — Metallfadenlampe und Monochromator — genügt nicht zur Messung. Eine solche gelang erst mit einer Bogenlampe, Anodenkohle 5 mm, Kathodenkohle 6 mm, Stromstärke 7—8 Amp. Um ein möglichst intensives Licht zu erhalten, wurde darauf verzichtet, rein monochromatisches Licht zu verwenden. Daher wurde das Licht nur mit einem Rotfilter von Schott R.G. 2 (2 mm) gefiltert. Halbschatten 2°.

Messungen der 0,01 mol-Lösung.

d-Indoanilin. l = 2 dm, 20°, Eisessig als Lösungsmittel.

$\alpha_1 = +0{,}369°$ $\alpha_2 = +0{,}371°$.

l-Indoanilin $\alpha = -0{,}370°$.

Messung der 0,01 mol-Leukofarbstofflösung.

Die Leukofarbstofflösung wurde katalytisch mit Palladium Bariumsulfat erhalten und war in der 2 dm-Schicht leicht graugrün.

d-Leukofarbstoff $\alpha_1 = +0{,}246°$ $\alpha_2 = +0{,}239°$

l-Leukofarbstoff $\alpha_1 = -0{,}251°$ $\alpha_2 = -0{,}248°$

Die Einzellösungen sind sehr gut meßbar. Sobald aber eine Leukolösung mit einer Farbstofflösung gemischt wird, ist die Lösung so dunkel, daß man sie nicht messen kann. Daher mußten für die Kinetikmessungen die Konzentrationen nochmals auf die Hälfte gesenkt werden.

Messungen der 0,005 mol-Lösungen.

Da es für die Beurteilung der Kinetikmessungen wichtig ist, mit welcher Genauigkeit eine so verdünnte Lösung noch gemessen werden kann, werden die ganzen Ablesungen mitgeteilt.

d-Indamin 0,005 mol.
l-Indamin 0,005 mol.

O-Stellung:	Farbstoff l:	Farbstoff d:	Leuko-l:	Leuko-d:
178,74	178,53	178,94	178,60	178,86
74	54	95	61	86
73	54	93	60	85
73	54	94	61	85
73	54	94	61	86
73	53	93	61	87
73	53	94	62	85
74	53	94	60	86
73	53	94	61	86
74	54	93	62	87
75	55	93	61	86
74	55	94	60	86
74	54	178,938	62	86
74	53		60	
74	53		178,608	178,859
74	53			
74	54			
73	54			
74	178,537			
74				
74				
73				
178,737				

d-Indamin = +0,201°
l-Indamin = —0,200°
d-Leukolösung = +0,122°
l-Leukolösung = —0,129°

Differenz d-Farbstoff d-Leukolösung = 0,079°
Differenz l-Farbstoff l-Leukolösung = 0,071°

Die Drehungsdifferenz ist für eine exakte Kinetikmessung zu klein. Man kann jedoch unter den angegebenen Bedingungen noch 1/100 Grad gerade messen, sodaß wenigstens die Größenordnung der Reaktionsgeschwindigkeit feststellbar ist.

Kinetikmessungen.

Für die Herstellung der Lösungen wurden nur Quarzgefäße verwandt, um katalytische Einflüsse auszuschließen. Auch die Leukolösung wurde nur in Quarzgefäßen reduziert und filtriert. 5 ccm 0,01 mol d-Indaminlösung + 5 ccm 0,01 mol l-Leuko-Indamin-

lösung wurden gemischt und die Drehung gemessen. Lösungsmittel: 99,5% Eisessig, indifferent gegen CrO_3, aus Quarz destilliert. (Schmp. 15,65°)[1]).

Zeit:	Kinetik 1:	Kinetik 2:
1 Min.	—	—
2 „	—	—
3 „	178,73	178,74
	73	73
4 „	72	74
	74	74
5 „	74	74
	74	75
6 „	74	73
	73	74
7 „	73	73
	73	73
8 „	73	74
	73	74
9 „	74	74
	74	73
10 „	73	74
	74	73
11 „	73	74
	73	73
12 „		73
		73
	178,733	178,735

Die Nullstellung ist 178,737.

Ergebnis: Die Reaktion verläuft unmeßbar schnell.

Da die zur Messung verwandten Farbstoffe noch nicht ganz rein waren, wäre es vielleicht möglich gewesen, mit ganz reinen Farbstoffen die doppelte Konzentration zu messen und damit auch den doppelten Drehungsabfall. Umkristallisationen waren aber als wirkungslos erkannt. Deshalb wurde versucht, mit der chromatographischen Methode die letzte Reinigung durchzuführen, was nach anfänglichen Mißerfolgen auch gelang. (Literatur: Winterstein, im Handbuch der Pflanzenanalyse IV, S. 1403, Springer 1933).

[1]) Schmelzunktskurve von Eisessig, Wasser. Analyst 51—283 [1926] nach: Zschr. analyt. Ch. 77.—222 [1929].

Chromatographische Reinigung von d und l Indoanilin.

2 g kristallisierter Farbstoff (98%) werden in 50 cm^3 Essigester (wasser- und alkoholfrei) kalt gelöst und in eine mit demselben Essigester durchtränkte Aluminiumoxydsäule von 16 cm Länge und 7 cm Durchmesser einsickern lassen. Das Aluminiumoxyd war von Merck, standardisiert nach Brockmann. Der Farbstoff wird als blauer 3 cm dicker Ring adsorbiert. Entwickelt wird mit Essigester-Methanol 10 : 1, wobei sich drei Zonen bilden. Oben eine fest haftende schmale braune Zone, dann eine langsam wandernde 2 cm dicke rötlichblaue Zone mit wenig Farbstoff und schließlich die rasch wandernde 3 cm dicke blaue Zone des gewünschten Farbstoffs. Man erhält allen Farbstoff schon im Filtrat, wenn die mittlere Zone erst 5 cm weit gewandert ist. Die ungefähr 150 cm^3 betragende Lösung wird im Vakuum auf 40 cm^3 eingeengt, dann mit 40 cm^3 Petroläther versetzt und über Nacht in den Eisschrank gestellt. Der Farbstoff scheidet sich langsam in Kristalldrusen wieder an der Glaswand aus, die Kristallisationsfreudigkeit ist also nicht erkennbar durch die Reinigung gesteigert. Er wird dann nochmals aus Essigester mit Petroläther umgefällt. Erhaltene Menge 1,7 g. Die kleine Menge roter Farbstoff aus dem mittleren Ring scheint auch ein Indoanilin oder Indophenol zu sein, sie löst sich blau in 2 n Natronlauge, wird aber nicht näher untersucht.

Reinheitsprüfung des chromatographisch gereinigten Indoanilins mit $TiCl_3$:

d-Farbstoff 99,8%
l-Farbstoff 99,9%

Die Leukolösungen sind jetzt auch in 20 cm dicker Schicht ohne bräunlichen Ton.

Nochmalige Drehungs- und Kinetikmessungen.
Bedingungen wie S. 40 u. 41.

d (l) Farbstoff 0,01 mol

1	2	3	4	5	6	7	8
0,03	0,39	0,25	—0,01	0,21	—0,01	—0,37	—0,23
0,03	0,37	0,27	0,00	0,21	—0,01	—0,37	—0,23
0,02	0,39	0,27	0,00	0,21	—0,02	—0,36	—0,24
0,02	0,39	0,26	—0,01	0,22	—0,01	—0,36	—0,23
0,02	0,39	0,26	—0,01	0,21	—0,01	—0,37	—0,24
0,02	0,38	0,26	—0,01	0,21	—0,01	—0,38	
0,02	0,39	0,25	—0,02	0,22		—0,37	
0,02	0,39	0,26	—0,01	0,22			
	0,37	0,27	—0,02	0,22			
	0,37	0,26		0,21			
	0,37			0,22			
	0,38			0,21			
	0,38			0,21			
	0,38			0,21			
				0,21			
Mitt. 0,022	0,381	0,261	—0,01	0,213	—0,012	—0,369	—0,234
α =	+0,359	+0,239		+0,223		—0,357	—0,222

1 = Nullstellung
2 = d Farbstoff 0,01 mol = 59,7 mg in 14 cm^3
3 = Leukolösung von 2, durch Zugabe von etwas mehr als der berechneten Menge festem Naphtohydrochinon hergestellt.
4 = Nullstellung.
5 = d Leukolösung aus dem fest dargestellten Leukofarbstoff von S. 37 0,01 mol. 60 mg in 14 ccm.
6 = Nullstellung.
7 = 1 Farbstoff 0,01 mol.
8 = Leukolösung von 7 mit festem Naphtohydrochinon hergestellt.

d (l) Farbstoff 0,005 mol.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
+0,03	+0,23	+0,15	—0,01	+0,10	+0,12	—0,01	—0,22	—0,11
+0,02	0,24	0,16	0,02	0,10	0,11	0,00	0,20	—0,12
+0,03	0,23	0,16	0,01	0,10	0,11	—0,01	0,21	—0,12
+0,02	0,24	0,15	0,01	0,09	0,11	—0,01	0,21	—0,12
0,02	0,24	0,16	0,01	0,11	0,10	—0,00	0,21	—0,12
0,02	0,24	0,15	0,01	0,11	0,11	—0,00	0,21	
0,02	0,25	0,17	0,00	0,11		—0,00		
0,02	0,24	0,16		0,11		—0,01		
0,0	0,24	0,15		0,10		—0,01		
		0,16		0,11		—0,11		
		0,15		0,10				
		0,16		0,10				
		0,15		0,11				
		0,16		0,10				
α	+0,022	+0,239	+0,157	—0,01	+0,104	+0,11	—0,006	—0.21	—0,118
=		+0,217	+0,135		+0,114	+0,122		—0,204	—0,112

Drehung des Farbstoffs im Mittel	0,210
Drehung des Leukofarbstoffs im Mittel	0,116
Drehungsdifferenz	0,094

1 = Nullstellung.
2 = d Farbstoff 0,005 mol. 29,8 mg in 14 ccm.
3 = Leukolösung von 2 mit festem Naphtohydrochinon hergestellt.
4 = Nullstellung.
5 = d Leukolösung aus dem Leukofarbstoff S. 37. 30 mg in 14 cm^4 = 0,005 mol.
6 = d Leukolösung aus 2 mit Pd Ba SO_4 katalytisch hergestellt.
7 = Nullstellung.
8 = 1 Farbstoff 0,005 mol.
9 = l-Leukolösung aus 8 mit festem Naphtohydrochinon hergestellt.

d Farbstoff 0,001 mol (6 mg in 14 cm^3).

Nullstellung	Farbstoff	Leuko durch Naphtohydrochinon
—0,01	+0,05	+0,01
—0,01	+0,04	0,00
—0,01	+0,04	0,01
—0,01	+0,04	0,02
—0,01	+0,03	0,02
—0,01	+0,04	0,01
		0,01
Mittel —0,01	+0,04	+0,012
α =	+0,050	+0,022

Kinetikmessungen.

Versuch in 0,01 mol Lösung.

59,7 mg l-Farbstoff und 59,9 mg d-Leukofarbstoff werden im Quarzmischgefäß in je 7 cm^3 Eisessig gelöst. Die Mischung läßt kein Licht durch, obwohl die Einzellösungen gut meßbar sind. Dasselbe ist der Fall bei d-Farbstoff + d-Leukofarbstoff in 0,01 mol Lösung. Diese Mischung läßt sich selbst in 0,005 mol Lösung nicht mehr messen. Dagegen läßt sich die Kinetikmessung in 0,005 mol Lösung sehr gut durchführen.

29,8 mg l Farbstoff und 30 mg d Leukofarbstoff in je 7 ccm.

Nullstellg.	Kinetiklsg.	Zeit	Nullstellg.	Kinetiklsg.	Zeit
+0,02	+0,03	70 sec.	—0,01	0,00	90 sec.
+0,03	0,03		—0,01	—0,01	
+0,02	0,02		+0,01	0,00	
+0,02	0,03		—0,01	—0,01	
+0,03	0,02		0,00	—0,01	
+0,02	0,02		—0,01	0,00	
+0,02	0,03		0,00	0,00	
+0,02	0,02		—0,01	—0,01	
+0,02	0,02		—0,01	0,00	
+0,02	0,03		—0,01	0,00	
	0,02	400 sec.	0,0	0,00	
Mittel:					
+0,022	+0,025		—,008	—0,004	

Ergebnis.

Auch mit dem ganz reinen Farbstoff verläuft die Reaktion unmeßbar schnell, d. h. in kürzerer Zeit als 70 sec. Der Drehungsabfall von 0,094° wäre gut meßbar. Der Meßfehler beträgt bei den einzelnen Messungen nicht mehr als ± 0,01°. Infolge Chinhydronbildung ist eine konzentriertere Lösung als 0,005 mol nicht meßbar, obwohl die Einzellösungen selbst in der doppelten Konzentration gut meßbar sind. Damit wird bei Indoanilin zum erstenmal Chinhydronbildung festgestellt und zwar noch in starken Verdünnungen. Die Farbvertiefung ist bei einer d-Farbstoff, d-Leukofarbstofflösung größer als bei l-Farbstoff d-Leukofarbstofflösung. Die Chinhydronbildung läßt sich auch mit dem Kolorimeter nachweisen.

Komplementärfarbe: Bindschedlerzinkdoppelsalz. 20 mg in 50 cm³ Wasser. Die Schichtdicke wurde für einen grünen Farbton gewählt.

Meßlösungen: 0,005 mol Indoanilin = 21,30 mg in 10 cm³. Eisessig.

Bezeichnung s. S. 26

a 5 cm³ 0,005 mol d Farbstoff
c 5 „ 0,005 „ d Leukofarbstofflösung
b 5 „ 0,005 „ d Farbstoff + 10,7 mg d Leukofarbstoff
a = 20 mm, b = 16,76 mm. Farbzunahme 16%.

Nun wird b mit 5 cm³ 0,005 mol l Farbstofflösung + 10,7 mg d Leukofarbstoff gefüllt. a = 20 mm, b = 18,66 mm, Farbzunahme 7%.

Ergebnis: In 0,005 mol Lös. verursacht d d-Chinhydronbildung eine Farbvertiefung von 16%, d-l-Chinhydronbildung von 7%.

Potentialbestimmung mit Toluhydrochinon 1 : 1.

Komplementärfarbe: 10 mg Bindschedlerzinkdoppelsalz in 50 cm³ Wasser.

Reaktionslösung: 42,6 mg Indoanilin + 12,4 mg Toluhydrochinon werden in 10 ccm mit Stickstoff gesättigtem Eisessig gelöst. Die Lösung ist an jeder Substanz 0,01 mol. Das Gleichgewicht stellt sich sofort ein.

Vergleichslösung: 42,6 mg Farbstoff werden in 20 ccm Eisessig gelöst. Die Lösung ist 0,005 mol. Die Messung wurde 3 mal wiederholt, bei jeder Schichtdicke 6 Ablesungen.

	$\frac{a}{b}$		
Schichtdicke	1.	2.	3.
5 mm	0,73	0,71	0,72
10 „	0,77	0,74	0,74
15 „	0,82	0,77	0,78
Mittelwert		0,74	

Berechnung:

Farbstoffkonz. im Gleichgew. $0{,}005 \cdot 0{,}74 = 0{,}0037$
Leukofarbstoffkonz. $0{,}001 - 0{,}0037 = 0{,}0063$

$$K = \frac{37^2}{63^2}$$

$$\log K = -0{,}462$$

$$e_F = -29 \cdot -0{,}462 - 54{,}5 = 13{,}4 - 54{,}5$$
$$= -41 \text{ mV}$$

Potentialbestimmung des Farbstoffs mit Toluhydrochinon.
Verhältnis 1 : 2.

Reaktionslösung: 42,6 mg Farbstoff + 24,8 mg Toluhydrochinon in 10 ccm Eisessig.

Vergleichslösung: 21,3 mg Farbstoff in 20 ccm Eisessig = 0,0025 mol. Es wurden zwei Messungen gemacht.

	$\frac{a}{b}$	
Schichtdicke	1.	2.
5 mm	0,68	0,71
10 „	0,70	0,73
15 „	0,74	0,78
Mittelwert	0,72	

Berechnung

Farbstoffkonzentration im Gleichgew. $0{,}0025 \cdot 0{,}72 = 0{,}0018$
Leukofarbstoffkonz. im Gleichgew. $0{,}01 - 0{,}0018 = 0{,}0082$
Toluchinonkonzentr. im Gleichgew. $0{,}01 - 0{,}0018 = 0{,}0082$
Toluhydrochinonkonz. im Gleichgew. $0{,}02 - 0{,}0082 = 0{,}0118$

$$K = \frac{0{,}0018 \cdot 0{,}0118}{(0{,}0082)^2}$$

$$\log K = - 0{,}50$$
$$e_F = + 14{,}5 - 54{,}5$$
$$= - 40\,mV.$$

Die Übereinstimmung der zwei Messungen ist gut. Aus der Kinetik mit Benzohydrochinon S. 49 berechnet sich der Wert — 43 mV, doch hat der Wert mit Toluhydrochinon gemessen das größere Gewicht.

$$e_F = - 40{,}5.$$

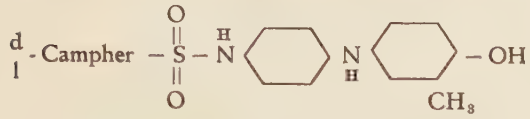
Nachdem festgestellt war, daß das Indoanilin den Erwartungen entsprach, d. h. daß sich Hydrierung und Dehydrierung an ihm sehr schnell vollzog, war es von Interesse, seine katalysierenden Eigenschaften auf ein langsames Hydrierungssystem festzustellen. Solche Versuche waren schon in großer Zahl von Wiesner und von Metzger, Diss. Würzburg, am System Diphenylsemikarbazid + Chinon gemacht worden. Die Ausführung erfolgte wie bei Wiesner, Diss. S. 17 beschrieben.
Reaktionssystem $^1/_{50}$. mol, 20° C.

Umsatz	unkat. Reakt. Mittel aus 2 Versuchen	a. k.	Kat. Konz. 10^{-5} mol	Kat. Konz. 10^{-6} mol
$^1/_{10}$	32 Min.	0,0035	17 Min.	30 Min.
$^2/_{10}$	65 „	38	40 „	60 „
$^3/_{10}$	110 „	39	75 „	104 „
$^4/_{10}$	183 „	36	125 „	164 „
		Mittel 0,0037		

$k = 0{,}185$
$k_{Wiesner} = 0{,}176$

Wie durch Vergleich mit den Zahlen Wiesners Diss. S. 47 hervorgeht, ist die katalysierende Wirkung meines Indoanilins ungefähr von der gleichen Größe wie die von Phenolblau und Indophenol, also weit schwächer als die vom Bindschedlergrün. Ferner wurden die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des Indoanilins mit den beiden Reaktionspartnern einzeln gemessen, weil daraus hervorgeht, welche Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist.

Messung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit p-Benzochinon in 0,00025 mol Lösung.



Arbeitsweise: Die Reaktionslösungen trennt man durch eine Schicht von 1 ccm Eisessig. Gleichzeitig mit dem Mischen durch einen Glasstab mit Knopf, den man auf und abführt, stoppt man mit einer Stoppuhr die Zeit, deshalb können die ersten Umsätze nicht beobachtet werden.

Reaktionslösung: 0,5 cm^3 Leukoindophenol (0,001 mol) werden im Kolorimetergläschen mit 1 ccm Eisessig vorsichtig überschichtet, sodann mit 0,5 ccm 0,001 mol p-Benzochinonlösung. Die Vergleichslösungen werden aus Indophenol- und Chinonlösung hergestellt. Da die roten Lösungen schlecht zu beobachten sind, wird das Wasser im Trog mit Bindschedlergrün gefärbt. Diese Messungen sind nur vorläufiger Art, da im verdunkelbaren Meßraum kein Thermostat zur Verfügung war. Die Meßröhrchen standen in einem Trog mit Wasser von der jeweiligen Zimmertemperatur.

	Umsatz	
	0,6	0,7
Zeit in sec.	4,0	6,0
	3,5	5,7
	4,5	6,6
	4,2	6,1
	4,0	
Mittelwert	4,0	6,1
in Minuten	0,0668	0,1017

Kinetikberechnung nach der Formel der bimolekularen umkehrbaren Reaktion.

$$k = \frac{\sqrt{K}}{2 \cdot a \cdot t \cdot 0{,}4343} \log \frac{\sqrt{K} + \frac{n}{1-n}}{\sqrt{K} - \frac{n}{1-n}}$$

wobei a die Konzentration in mol
t die Zeit in Minuten
n den Umsatz
K die Gleichgewichtskonstante

} bedeutet.

Berechnung von K:

$$\log K = \frac{40{,}5}{29} = 1{,}398$$

$$K = 25$$

$$\log \sqrt{K} = 0{,}699$$

$$\sqrt{K} = 5{,}00$$

$k_{0/6} = 9{,}3 \cdot 10^4$
$k_{0/7} = 9{,}8 \cdot 10^4$
$k = 0{,}95 \cdot 10^5$ (23° C) t in Min.

Messung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit Diphenylsemikarbazid.

Reaktionslösung: 0,5 cm³ 0,001 mol Indoanilin, mit 1 cm³ Eisessig überschichtet + 0,5 cm³ 0,001 mol Semikarbazidlösung. Lichtfilter im Trog wieder Bindschedlergrün.

Umsatz	Zeit in Min. Mittel von 2. Vers.	$\frac{n}{1-n}$	$\frac{2a \cdot k \cdot 0{,}4343}{\sqrt{K}}$
0,1	4,5	0,111	0,00227
0,2	10,5	0,25	220
0,3	15,0	0,43	264
0,4	21	0,67	294
0,5	30	1,0	308
0,6	38	1,5	366
0,7	54	2,3	400
			Mittel 0,00297

Das Gleichgewicht liegt nahe bei 0,9 Umsatz, schätzungsweise 0,87. Die Temperatur stieg von 20 auf 22° während der Messungen.

Berechnung der Kinetik nach der Gleichung der bimolekularen umkehrbaren Reaktion.

$$\log K = \frac{97-40{,}5}{29} = \frac{56{,}5}{29} = 1{,}9483$$

$$K = 88{,}77$$

$$\log \sqrt{K} = 0{,}97415$$

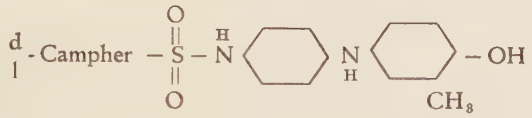
$$\sqrt{K} = 9{,}422$$

$$k = \frac{\sqrt{K}}{2 \cdot a \cdot 0{,}4343 \cdot t} \log \frac{\sqrt{K} + \frac{n}{1-n}}{\sqrt{K} - \frac{n}{1-n}}$$

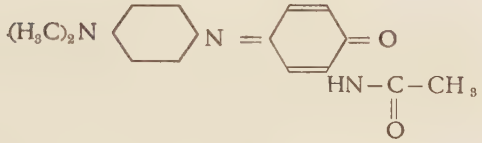
$$= \frac{9{,}422}{2 \cdot 0{,}4343 \cdot 0{,}00025} : 0{,}00297$$

$$= 129$$

Messung der Dehydrierungsgeschwindigkeit von



durch



Der Farbstoff war von Hohmann wie üblich dargestellt worden und aus Benzin umkristallisiert. Die Titration mit $TiCl_3$ ergab 99,8%. Der Leukofarbstoff war nach Methode 2 Seite 38 hergestellt.

Arbeitsweise:

1 cm³ der 0,0001 mol (erst 0,001 mol, dann verdünnen 1 auf 10) Leukolösung wird im Kolorimeterröhrchen vorsichtig mit 4 cm³ Eisessig überschichtet, sodann mit 1 cm³ der 0,0001 mol Farbstofflösung. Die Farbstofflösung läßt sich nur gut über- aber nicht unterschichten. Durch Hineinstoßen eines Glasstabes mit Knopf wird die Reaktion eingeleitet und gleichzeitig die Zeit gestoppt. Die Reaktionslösung steht zwischen zwei 0,5 Umsatzvergleichsröhrchen die je 0,5 cm³ der 0,0001 mol blauen und roten Farbstofflösung enthalten, sowie 5 cm³ Eissig. Ferner waren 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 und 0,6 Umsatzvergleichsröhrchen gemischt worden, man kann die Reihe gut unterscheiden, doch wurden sie wegen der Schnelligkeit der Reaktion dann nicht gebraucht, 0,6 Umsatz wurde nicht ganz erreicht.

Umsatz:	Zeit:					Mittel:
0,5	5,8	6,4	5,5	5,7	5,0	5,68 sec.

Die Reaktionslösung hat einen anderen, grünlicheren Farbton als die Vergleichslösung, was sicher von der Chinhydronbildung herrührt. Man muß daher auf gleiche Helligkeit stoppen, Temperatur 20,5°.

Berechnung der Gleichgewichtskonstanten.

$$K = \frac{\text{Rotleuko} \cdot \text{Blaufarbstoff}}{\text{Blauleuko} \cdot \text{Rotfarbstoff}}$$

$$\log K = \frac{-40{,}5 + 31}{-29}$$

$$= 0{,}32760$$

$$K = 2{,}126$$

$$\log \sqrt{K} = 0{,}16380$$

$$\sqrt{K} = 1{,}458$$

Berechnung des Umsatzes im Gleichgewicht.

$$K = \frac{x^2}{(1-x)^2}$$

$$x = \frac{K - \sqrt{K}}{(K-1)}$$

$$= \frac{2{,}126 - 1{,}458}{2{,}126 - 1}$$

$$= \frac{0{,}668}{1{,}126} = 0{,}59$$

Das stimmt mit der Beobachtung überein.

$$k_{0,5} = \frac{\sqrt{K}}{2a\ t\ 0{,}4343} \log \frac{\sqrt{K} + \frac{n}{1-n}}{\sqrt{K} - \frac{n}{1-n}}$$

$$= \frac{1{,}458}{2 \cdot 9{,}467 \cdot 10^{-2} \cdot 1{,}667 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}4343} \log \frac{2{,}458}{0{,}458}$$

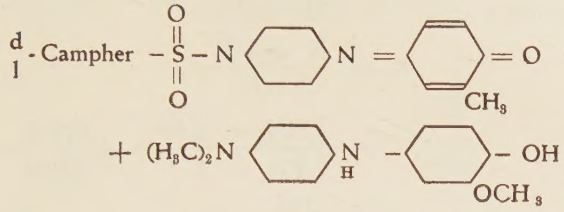
$$= 1{,}0636 \cdot 10^{6} \cdot \log 5{,}367$$

$$= 1{,}0636 \cdot 0{,}7297 \cdot 10^{6}$$

$$= 0{,}78 \cdot 10^{6}$$

Messung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Rotes Indoanilin + Leukomethoxyindoanilin.



1. a) Das rote Indoanilin war chromatographisch rein. Siehe S. 42
   b) Darstellung des Leukomethoxindoanilins.
   Der Farbstoff war 2mal aus Benzin umkristallisiert und durch Titration mit $TiCl_3$ als 99,8% befunden worden. 150 mg Farbstoff werden mit 8 cm^3 Methanol kurz erwärmt, er löst sich nicht ganz, und tropfenweise mit einer ges. wäßrigen Lösung von Natriumhydrosulfit versetzt (1 cm^3). Durch 5 Min. Schütteln wird auch der noch nicht gelöste Farbstoff reduziert, wobei sich der Leukokörper teilweise abscheidet. Nun gibt man langsam 20 cm^3 gesättigte Natriumbikarbonatlösung zu, saugt ab und wäscht gut mit Wasser aus. Man erhält 120 mg schneeweiße Blättchen.
2. Die Versuchstechnik war wie bei Azetaminoindoanilin. Die Kinetik ist hier noch besser als dort zu verfolgen, da die Reaktionslösung von rot nach blaugrün sich verändert. Gleichgewicht liegt bei fast 0,6 Umsatz. Auch hier treten kleine Farbtonabweichungen auf.

					t sec Mittel	t min.
0,5 Umsatz =	6,0	5,5	6,2	7,1	6,2	0,1033

Berechnung des Gleichgewichts.

$$K = \frac{\text{Blauleuko} \cdot \text{Rotfarbstoff}}{\text{Blaufarbstoff} \cdot \text{Rotleuko}}$$

$$\log K = \frac{8,5}{29} = 0,2931$$

$$K = 1,964$$

$$\log \sqrt{K} = 0,14655$$

$$\sqrt{K} = 1,401$$

Berechnung des Umsatzes im Gleichgewicht.

$$K = \frac{x^2}{(1-x)^2}$$

$$x = \frac{K - \sqrt{K}}{K-1}$$

$$= \frac{1{,}964 - 1{,}401}{1{,}964 - 1} = \frac{0{,}563}{0{,}964}$$

$$= 0{,}584$$

$$k_{0,5} = \frac{1{,}401}{2 \cdot 1{,}667 \cdot 10^{-5}\ 0{,}1033 \cdot 0{,}4343} \log \frac{1{,}401 + 1}{1{,}401 - 1}$$

$$= 9{,}369 \cdot 10^5 \cdot 0{,}7773$$

$$= 0{,}73 \cdot 10^6$$

Sowohl die Reaktion Azetaminoindoanilin + Rotleuko wie die Rotfarbstoff + Leukomethoxyindoanilin ist eine Dehydrierungsreaktion unter der Affinität + 9 m V. Will man die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der affinitätslosen Reaktion erhalten, so muß man das Mittel nehmen aus der Dehydrierungskonstanten + 9 m V und der Hydrierungskonstanten von — 9 m V.

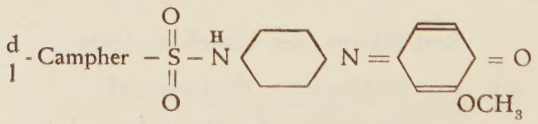
$$+ 9\,\text{m V} \quad k = 0{,}78 \cdot 10^6$$

$$- 9\,\text{m V} \quad k' = \frac{0{,}73 \cdot 10^6}{K} = 0{,}37 \cdot 10^6$$

$$k_{\text{affinitätslos}} = \frac{0{,}37 + 0{,}78}{2} \cdot 10^6$$

$$= 0{,}57 \cdot 10^6$$

Potentialbestimmung von



MG = 442 mit Toluhydrochinon.

Gelegentlich wurde eine kleine Menge dieses Farbstoffs aus Guiakol und dem optisch aktiven Diamin dargestellt, nach der gleichen Weise, wie beim Methylhomologen beschrieben. Der Farbstoff gleicht ihm in allen Eigenschaften, er wurde nur auf 98%ige Reinheit gebracht.

Reaktionslösung: 22,1 mg + 6,2 mg Toluhydrochinon in 10 ccm Eisessig (0,005 mol).
Vergleichslösung: 11,05 mg Farbstoff in 10 ccm = 0,0025 mol.
Komplementärfarbe: 10 mg Bindschedlerzinkdoppelsalz in 50 ccm H_2O.

Schichtdicke	$\frac{a}{b}$
5	1,14
10	1,16
15	1,21
Mittel	1,17

Berechnung:
Farbstoffkonzentration: 0,0025 · 1,17 = 0,00292
Leukofarbstoff 0,005—0,00292 = 0,00208

$$K = \frac{292^2}{208^2}$$

$$\log K = 0{,}2946$$

$$\frac{e}{F} = -29 \cdot 0{,}294 - 54{,}5 = -8{,}5 - 54{,}5$$

$$= -63 \text{ mV}$$

Die Differenz zwischen Methyl- und Metoxyhomologen beträgt somit 23 mV, bei Methyl- und Methoxyphenolblau 26 mV.

Lebenslauf.

Ich, Hans Böhm, bin geboren am 20. April 1909 zu Würzburg als Sohn des Volksschullehrers, Johann Böhm und dessen Ehefrau Anna, geb. Friedel. Nach 4 jährigem Besuch der Volksschule trat ich im September 1919 in das Realgymnasium zu Würzburg ein, welchem ich bis zur Ablegung der Reifeprüfung im Februar und März 1928 angehörte. Nun belegte ich an der Universität zu Würzburg die Vorlesungen und Übungen für Chemie und Naturwissenschaften. Am 22. 4. 1930 unterzog ich mich dem ersten Verbandsexamen. Hierauf besuchte ich im S. S. 1930 die Universität zu Göttingen und kehrte im W.S. 1930 an die Universität Würzburg zurück. Am 19. 11. 1931 legte ich hier das zweite Verbandsexamen ab. Von diesem Zeitpunkt an war ich bis Mitte Februar 1934 mit der Anfertigung der vorliegenden Arbeit beschäftigt. Ab November 1932 war ich Hilfskraft an der Anorganischen Abteilung des Chemischen Instituts.

Würzburg im Februar 1934.